BAND 135 FEBRUAR 1954 HEFT 2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FUR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY APR 13 '54

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG UND GIESSEN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

INHALT

Von der Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Abteilung Mosbach/Bd., und dem Laboratorium für Hochpolymere am Physikalisch-Chemischen Institut Marburg/Lahn

Brauer, P. und F. H. Müller, Über die Temperaturüberhöhung in der Fließzone während der Kaltverstreckung [Anwendung von Leuchtstoffen zur Temperaturmessung] (mit 2 Abb.) 65

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

v. Stackelberg, M., W. Kling, W. Benzel und F. Wilke, Die elektrokinetischen Potentiale von Textilfasern in Lösungen von normalen Elektrolyten und von grenzflächenaktiven Verbindungen (mit 18 Abb.) . . . 67

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

Sonntag, F. und E. Jenckel, Über den mechanischen Abbau von gelösten Kettenmolekeln beim Zusammenstoß suspendierter Festkörper (II) (mit 25 Abb.) 81

Landt, E. (Berlin), Zur Bestimmung der Oberflächengröße feiner Pulver 91

Departemento Nacional da Produção Mineral, Rio de Janeiro

Kubelka, P., Adsorption und Kapillarkondensation an Aktivkohle (mit 1 Abb.) 96

Aus der Forschungsstelle für Mikromorphologie in der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Helmcke, J.-G., Unregelmäßige Strukturen im Feinbau von Membranfiltern (mit 10 Abb.) . 101

Aus der Forschungsstelle für Mikromorphologie in der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Helmcke, J.-G., Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Membranfiltern nach Filtrationen 106

Schreuer, E., Stoffbeanspruchung und innere Dämpfung bei Rückprallversuch 107

Patentbericht

Waeser, B. (Elmshorn), Absorptionsvorgänge bei Gaswaschung und Destillationen . . . 108

Bücherbesprechungen 115

Referate 116

Berichtigung

de Waele, A. und G. L. Lewis (London), The Reological Diagram (Kolloid-Z. 133, 2/3, 1953) 124

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern und dem Verlag entgegengenommen. Originalbeiträge, wissenschaftliche Kurzberichte und Tagungsberichte werden an Herrn **Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14,** Buchbesprechungen, Referate, Sammelreferate und sonstige redaktionelle Mitteilungen an Herrn **Prof. Dr. L. Hock, Krofdorf b. Gießen,** Patentberichte an Herrn **Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21** erbeten.

Die Manuskripte müssen gut leserlich und einseitig mit Schreibmaschine geschrieben sein. Die Herausgeber bitten die Autoren, den **Text** bei Originalarbeiten präzis und kurz abzufassen, eine Wiederholung von schon veröffentlichten Tatsachen zu vermeiden — es genügt meist in wenigen Worten an solche Tatbestände zu erinnern und die Orte zum Nachlesen zu zitieren — die Arbeit klar zu gliedern, Ergebnisse entweder in Abbildungen oder in Tabellen zu bringen, für der Vollständigkeit halber notwendige, insbesondere versuchstechnische Einzelheiten sich des Kleindrucks zu bedienen und am Schluß eine kurze Zusammenfassung des Inhaltes zu geben.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr, bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten.

Abbildungen müssen möglichst als klischierfähige Zeichnungen beigegeben sein, wobei die **Beschriftungen** mit weichem Bleistift einzutragen sind, so daß sie vom Verlagszeichner in passender Größe und gleichmäßig in die gezeichneten Kurven und Figuren eingetragen werden können. Abbildungen müssen Legenden haben. — Ganz besonders ist auf deutlichste Schreibung der **Formeln** zu achten, evtl. mit entsprechenden Hinweisen bei besonderen Buchstabenwünschen und fremden Buchstaben, z. B. griechischen Buchstaben und Indices.

Die Innehaltung dieser Vorschriften bedingt wesentlich verminderte Korrekturzeiten und -kosten. Bei Beiträgen aus Übersee sind sie unbedingtes Erfordernis, da zur Vermeidung langer Erscheinungsfristen die Korrektur hier von einem Beauftragten gelesen werden kann. Verlag und Herausgeber behalten sich im Falle der Nichterfüllung dieser Bedingung Rücksendung des Manuskriptes zur entsprechenden Überarbeitung an den Autor vor.

Wissenschaftliche Kurzberichte, die eine rasche Sicherung der Priorität in den einschlägigen Gebieten ermöglichen, sollen möglichst einen Umfang von 1 höchstens 2 Schreibmaschinenseiten besitzen und keine oder nur ganz wenige Abbildungen enthalten.

Der Inhalt aller Originalarbeiten und Kurzmitteilungen muß wesentlich Neues bringen und bisher unveröffentlicht sein.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von den Zeitschriften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus anzufertigen.

Die Kosten für **nachträgliche Autorenkorrekturen** erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Es wird deshalb gebeten, nur wirklich satzfertige Manuskripte einzureichen.

Herausgeber und Verlag empfehlen im Interesse schnellster Verarbeitungsmöglichkeit der eingehenden Manuskripte die strikte Innehaltung der Mitarbeiter-Bedingungen.

Autoren von Originalarbeiten und Wissenschaftlichen Kurzberichten erhalten bis zu **75 Sonderdrucke** kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor anschließend Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4—5 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen 4—5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 135 | Februar 1954 | Heft 2

Von der Osram-Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung, Abteilung Mosbach/Bd., und dem Laboratorium für Hochpolymere am Physikalisch-Chemischen Institut Marburg/Lahn

Über die Temperaturüberhöhung in der Fließzone während der Kaltverstreckung

(Anwendung von Leuchtstoffen zur Temperaturmessung)

Von Peter Brauer und F. Horst Müller

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Oktober 1953)

Frühere Überlegungen zur Energiebilanz bei der Kaltverstreckung (1) führten zu dem Schluß, daß in der Fließzone, d. h. an der Stelle des Überganges von verstrecktem zu noch unverstrecktem Material, während des Verstreckungsvorganges Temperaturen des Erweichungsintervalles des Materials erreicht werden müssen. Eine Messung dieser Temperaturerhöhung mit Hilfe von auf den Proben aufliegenden Thermoelementen kann wegen der Wärmekapazität selbst dünnster Drähte und wegen des schlechten Wärmekontaktes nicht die zu erwartenden Temperaturwerte ergeben. Die so gemessenen Temperaturerhöhungen liegen tatsächlich nur bei einigen Grad Celsius gegenüber den erwarteten Werten, z. B. von ca. 70 Grad beim Polyvinylchlorid für Verstreckung bei 20 ° C.

Bei der Suche nach einer besser geeigneten Temperaturmeßmethode trafen wir auf das von dem einen von uns (2) und unabhängig davon von F. Urbach, N. R. Nail u. D. Pearlman (3) gefundene Verfahren, das die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsgrades von Leuchtstoffen benutzt. Wir verwendeten es in der Form, daß wir die mit wachsender Temperatur abnehmende Helligkeit (oder auch die Änderung des Farbtones) des Lumineszenzlichtes eines geeigneten Leuchtstoffpulvers beobachteten, das auf das zu verstreckende Band aufgebracht wurde. Das Meßsystem ist dann das einzelne Pulverkörnchen; das aber hat eine sehr geringe Wärmekapazität. Seine Helligkeit folgt seiner Temperatur reversibel und praktisch ohne Trägheit. Außerdem hat man jederzeit ein Bild der Temperaturverteilung über die ganze Folie.

Die in dieser Mitteilung gebrachten vorläufigen ersten Ergebnisse nutzten allerdings die in dem Verfahren liegenden Möglichkeiten noch nicht aus. Damit hängt — wenigstens zum Teil — zusammen, daß die von uns gemessenen Temperaturen in der Fließzone auch jetzt noch nicht die theoretisch geforderte Höhe, nämlich die bis zum Transformationsintervall, erreichen, wenngleich sie ihr schon wesentlich näher liegen als die früher beobachteten: Thermoelementmessung etwa 1,5 °, Leuchtstoffmethode 30 — 50 °, nach der Energiebilanz ~ 70 ° bis 100 °C. Jedoch ergibt sich, wie wir sehen werden, ein Überblick über den räumlichen und zeitlichen Temperaturverlauf in der Folie während der Kaltverstreckung.

Die Versuche wurden folgendermaßen durchgeführt: ein geeigneter Leuchtstoff (z. B. mit U aktiviertes $CaWO_4$) wurde mit Hilfe einer dünnen Vaseline- oder Leimschicht möglichst gleichmäßig auf das Kunststoffband aufgebracht. Das angewendete Bindemittel darf den Kunststoff während der Zeit (Präparation bis Messung) nicht weich machen. Z. B. ist Rohgummilösung bei *Pc* anwendbar. Meist wurde Polyamidfolie verwendet, weil sich diese mechanisch besser kaltverstrecken läßt als die in (1) angewendete Polyvinylchloridfolie. Kontrollversuche am letzteren Material zeigten die gleichen Erscheinungen. Die Probe wurde mit ultraviolettem Licht, das den Leuchtstoff erregte, bestrahlt und in dessen Lumineszenzlicht photographiert (Abb. 1).

Während des Verstreckungsvorganges zeigt sich die Verminderung der Fähigkeit zu lumineszieren unmittelbar in und hinter der Fließzone. Bei der Verstreckung tritt eine Vergrößerung der Probenoberfläche und damit eine Verminderung der Bedeckungsdichte mit Leuchtstoff ein, so daß auch ohne Temperaturerhöhung der verstreckte Teil weniger hell ist als der unverstreckte (Abb. 1 a, c). Bei Temperaturerhöhung, also während der Verstrekkung (Abb. 1b, d) ist die Abdunklung

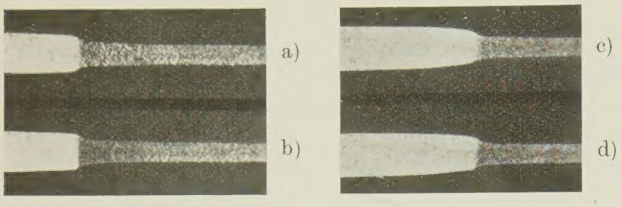


Abb. 1. Polyamidband im Eigenlicht des aufgebrachten Leuchtstoffes. b) Verstreckungsgeschwindigkeit ca. 8 mm/sec, d) Verstreckungsgeschwindigkeit 1 mm/sec. a) und c) sind Vergleichsaufnahmen bei abgeschalteter Ziehmaschine; das ganze Präparat hatte also Zimmertemperatur*).

der Fließzone jedoch deutlich erkennbar. Es ist ferner deutlich, daß der Helligkeitsabfall in Richtung auf das noch Unverstreckte steil ist im Vergleich zu dem Abfall nach dem Verstreckten zu. Der Effekt wird ausgeprägter mit rascherer Verstreckung.

Die Photogramme Abb. 1 lassen eine quantitative Bestimmung der Temperaturverteilung längs der Folie zu. Dazu wurden zunächst sowohl verstreckte als unverstreckte Präparate auf einen länglichen Metallquader aufgespannt, der an einem Ende elektrisch geheizt und am anderen mit Wasser gekühlt war. Mittels Thermoelement wurde die stationäre Temperaturverteilung längs der Anordnung gemessen und gleichzeitig unter gleichen Bedingungen wie bei den Verstreckungsversuchen photographiert. Dadurch erhielten wir eine Temperatureichung der photographischen Schwärzung sowohl für die Leuchtstoffschicht auf der verstreckten als auch der unverstreckten Folie. Um außerdem Ungleichmäßigkeiten in der räumlichen Verteilung der Intensität des erregenden Lichtes längs der Folie zu eliminieren — eine streng gleichmäßige Verteilung der Beleuchtung wäre ohne hindernden Intensitätsverlust nicht zu erreichen gewesen —, wurde noch die Schwärzungskurve des Films aufgenommen. Diese Ungleichmäßigkeiten konnten dann unter Zugrundelegen einer Aufnahme nach Abb. 1a bzw. c, bei der ja die ganze Folie Zimmertemperatur angenommen hatte, eliminiert werden.

Beispiele für die so ermittelte Temperaturverteilung längs einer Folie während des Verstreckungsvorgangs zeigt Abb. 2. Die Kurven zeigen deutlich den sehr steilen Temperaturabfall in Richtung auf das Unverstreckte zu. Sie ergeben jedoch vorläufig noch nicht die erwartete Temperaturspitze, sondern man findet eine um etwa den Faktor 3—5 kleinere Temperaturerhöhung. Hierfür gibt es mehrere Gründe, die teils technischer, teils prinzipieller Natur sind: 1a) Die zur Verfügung stehenden Leuchtstoffe waren nicht so feinkörnig, wie wir

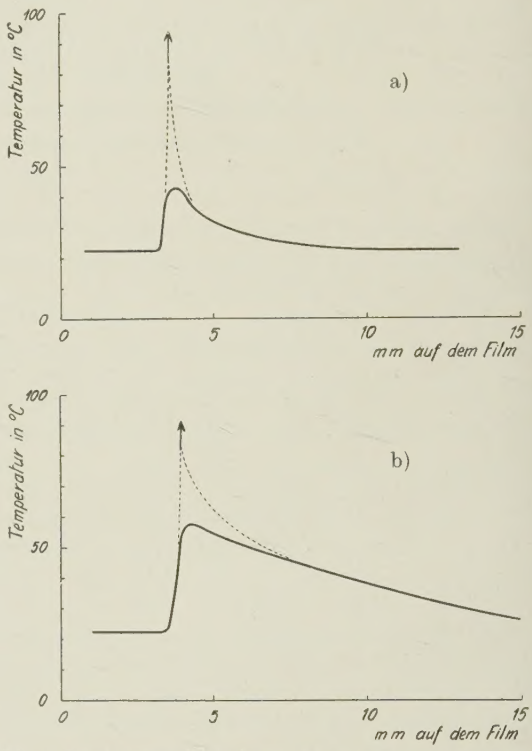


Abb. 2. Temperaturverteilung längs eines Polyamidbandes während der Kaltverstreckung. Linker, horizontaler Kurvenast: unverstrecktes Gebiet. ——— gemessene Temperaturen. ..... angenommener Temperaturverlauf (siehe Text). Verstreckungsgeschwindigkeit bei a) 1 mm/sec., bei b) ca. 8 mm/sec.

es wünschten. 1b) Sie wurden außerdem noch nicht in das Material eingebettet, sondern nur oberflächlich aufgebracht. — Diese technischen Unvollkommenheiten lassen sich wahrscheinlich in weiteren Versuchen beheben. In dem Falle müßte jedoch sichergestellt sein, daß die Einbettung nicht den Vorgang der Kaltverstreckung als solchen modifiziert. — 2) Eine zweite Schwierigkeit dagegen ist prinzipieller Natur. Detaillierte Überlegungen und experimentelle Untersuchungen der Fließzone legen nahe, daß die Breite der Zone, in der die Einfriertemperatur tatsächlich erreicht oder überschritten wird, nur von der Größenordnung einiger hundert Å unter den gewählten Verstreckungsbedingungen beträgt. Näheres hierüber wird in einer demnächst hier erscheinenden Arbeit

*) Frühere Aufnahmen mit geringerer Vergrößerung, die das Korn des Leuchtstoffes nicht auflösen, zeigen den Effekt noch klarer. Zur Wiedergabe wurden hier die obigen Photographien gewählt, da aus ihnen die Temperaturverteilungen (Abb. 2) abgeleitet wurden.

von Herrn K. Jaeckel mitgeteilt. Es dürfte fraglich sein, ob es überhaupt eine Methode gibt, die die Temperatur in derart kleinen Bereichen meßtechnisch erfassen läßt. Man muß dabei nämlich berücksichtigen, daß für eine Verstreckungsgeschwindigkeit von z. B. 8 mm/sec der Kontakt mit dem Thermometer (hier dem einzelnen Leuchtstoffkorn) nur etwa 1/100 sec dauert, wobei dieses Leuchtstoffkorn bei 0,01 mm Durchmesser immer noch 10 mal breiter ist, als die „heiße Zone". Das Experiment zeigt nun aber, daß die mit dem Phosphor gemessene Temperaturerhöhung mit steigender Verstreckungsgeschwindigkeit größer wird. Das würde obiger Erklärung nicht widersprechen, wenn man annimmt, daß mit einer steigenden Verstreckungsgeschwindigkeit die heiße Zone sich verbreitert. Der Mechanismus legt ein solches Verhalten nahe. Die Unsymmetrie der Temperaturverteilung hängt mit der einseitigen Wanderung der Fließzone zusammen. Die erreichbare Wanderungsgeschwindigkeit der Fließzone muß mit besserer Wärmeleitfähigkeit zunehmen. Außerdem ist die Zeitkonstante für die Umlagerung von Bedeutung. In früheren Arbeiten wurde schon darauf hingewiesen, daß gewisse Parallelen zur Metallverformung, insbesondere zur Einkristallverformung bestehen. Gewisse Vorgänge verlaufen hierbei etwa 10000 mal rascher (4), entsprechend der um einige Zehnerpotenzen größeren Wärmeleitfähigkeit und der kürzeren Umlagerungszeit.

Die Temperaturverteilung ist im übrigen vollkommen analog zu derjenigen, die man in der Flammenzone kennt. Auch hier liegt der steile Gradient in Richtung auf das noch nicht verbrannte Gemisch. Tatsächlich zeigt der Mechanismus der Kaltverstreckung eine gewisse Analogie zu dem irreversiblen Prozeß in der Flammenzone, worauf später noch näher eingegangen wird.

Andere Leuchtstoffe, die statt der Löschung bei steigender Temperatur einen Farbumschlag ergeben, z. B. ZnS.Zn-Mn, gestatten, den Temperatureffekt bei der Kaltverstreckung unmittelbar einem grösseren Auditorium zu demonstrieren (5).

Zusammenfassung

Aus der Energiebilanz der Kaltverstreckung folgte, daß während der Verstreckung in der Nähe der Fließzone Erweichungstemperaturen des Materials erreicht werden müssen. Mit Thermoelementen läßt sich nur eine geringfügige Überhöhung der Temperatur nachweisen.

Dagegen erlaubt die Methode der Temperaturmessung mittels Leuchtstoffen, deren Lumineszenzfähigkeit mit der Temperatur variiert, vorgeschlagen zu diesem Zweck von P. Brauer, die erhebliche Temperaturerhöhung in der Fließzone während der Kaltverstreckung nachzuweisen. Dieser Nachweis würde kaum mit einer anderen Temperaturmeßmethode gelingen, ganz abgesehen davon, daß der Effekt außerordentlich instruktiv sichtbar gemacht wird. Phosphore, die statt Intensitätsänderung Farbwechsel mit der Temperatur zeigen, lassen die Erscheinung unmittelbar einem größeren Kreis demonstrieren.

Für die Bestätigung des aus der Energiebilanz gefolgerten Mechanismus der Kaltverstreckung ist dieser unmittelbare Nachweis von wesentlichem Wert.

Literatur

1) Kolloid-Z. **129**, 145 (1952).

2) Brauer, P., Optik **2**, 399 (1947); Physikal. Verhandlg. 1950, S. 61; Umschau **50**, 725 (1950); Techn.-Wiss. Abh. d. Osram-Gesellsch. **6**, 73 (1953); VDI-Z. im Druck.

3) Urbach, F., N. R. Nail a. D. Pearlman, J. Opt. Soc. Amer. **39**, 1011 (1949).

4) Clark, D. S. and D. S. Wood, Trans. ASTM., **49**, 717 (1949).

5) Brauer, P. und F. H. Müller, Physikal. Verhandlg. **4**, 206 (1953) (Physiker-Tagung Innsbruck).

Für das dabei verwendete besonders schöne Leuchtstoffpräparat möchten wir Herrn Prof. Schleede und Frau Dr. Schleede-Glassner besonders danken.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Die elektrokinetischen Potentiale von Textilfasern in Lösungen von normalen Elektrolyten und von grenzflächenaktiven Verbindungen

Von M. v. Stackelberg, W. Kling), W. Benzel und F. Wilke*

Mit 18 Abbildungen

(Eingegangen am 16. November 1953)

Einleitung

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist die experimentelle Bestimmung des ζ-Potentials von Textilfasern gegen wäßrige Lösungen, und zwar in Abhängigkeit von

der chemischen Natur der Faser,

der Elektrolytkonzentration (Ionenstärke) von nichtgrenzflächenaktiven Salzlösungen,

der Gegenwart und Konzentration grenzflächenaktiver Stoffe in der Lösung**).

*) Waschwissenschaftliches Laboratorium der Firma Henkel & Cie. GmbH., Düsseldorf.

**) Die p_H-Abhängigkeit des ζ-Potentials wird z. Zt. in gesonderten Versuchsreihen unter Berücksichtigung der Ionenstärke der Lösung näher untersucht.

Zur Bestimmung des ζ-Potentials wurde die elektroosmotische Methode benutzt. Die Methode des Strömungspotentials läßt sich nur in Lösungen geringer Elektrolytkonzentration anwenden. Unsere Versuche, elektrophoretische Messungen an Suspensionen von zerkleinertem Fasermaterial durchzuführen, ergaben keine reproduzierbaren Ergebnisse.

Die Messung erfolgte im Prinzip in der Weise, daß an den Enden eines in ein Glasrohr gepackten lösungsgetränkten Faserpfropfes („Diaphragma") eine Potentialdifferenz E über unpolarisierbare Elektroden angelegt wurde und die Geschwindigkeit der hierdurch erzeugten Flüssigkeitsströmung dV/dt in cm³ pro sec gemessen wurde.

Bei einer Kapillare bekannten Querschnitts q und bekannter Länge l gilt nach Smoluchowski

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\zeta D}{300^2 \cdot 4\pi\eta} \cdot \frac{q}{l} \cdot E \qquad [1]$$

mit D = Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit und η = Viskosität, wenn ζ und E in Volt angegeben werden.

Da der Gesamtquerschnitt q aller Kapillaren und l beim Faserpfropf unbekannt sind, benutzt man den Umstand, daß die Stromstärke durch diese Größen bedingt ist:

$$i = \frac{E \varkappa q}{l}\,; \quad \frac{q}{l} \cdot E = \frac{i}{\varkappa}$$

mit $\varkappa$ = spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit im Innern der Kapillaren. Wie im Kapitel „Oberflächenleitfähigkeit" S. 70 ausgeführt wird, kann sich diese Leitfähigkeit von der außerhalb der Kapillaren unterscheiden.

Man erhält also

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\zeta D}{300^2 \cdot 4\pi\eta} \cdot \frac{i}{\varkappa}, \qquad [2]$$

woraus sich ζ ermitteln läßt.

Die physikalische Bedeutung dieses ζ-Potentials läßt sich noch nicht ganz klar herausstellen. Man pflegt es zu bezeichnen als das Potential an der Grenze der festhaftenden und der bewegten Flüssigkeitsschichten, und zwar relativ zu dem Potential im Innern der Flüssigkeit. Da die Grenze zwischen haftenden und bewegten Schichten nicht scharf ist, ist auch die gegebene „Definition" unscharf. Sie genügt aber für die hier behandelten Probleme. Eine genauere theoretische Diskussion soll an anderer Stelle versucht werden.

Um die Veränderlichkeit des ζ-Potentials z. B. mit der Lösungszusammensetzung qualitativ übersehen zu können, sei an die Theorie der „diffusen Doppelschicht" (Helmholtz-Gouy-Stern) erinnert: Die feste Wand lädt sich durch Ionenadsorption oder Ionenabgabe auf (Wandladung). Diesen verankerten Ladungen gegenüber sammeln sich in der Flüssigkeit Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens in diffuser Schicht. Mit der Ladungsdichte ϱ ist nach dem Poissonschen Gesetz der Verlauf der Potentialkurve ψ verknüpft:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{4\pi\varrho}{D}$$

(für den eindimensionalen Fall).

Das ζ-Potential kann sich hiernach aus folgenden Gründen ändern:

1. Durch Änderung der Wandladung, z. B. durch Hinzutreten von grenzflächenaktiven Ionen.

2. Durch Änderung der Dicke der diffusen Doppelschicht (d. h. des diffusen, lösungsseitigen Teiles der Doppelschicht). Treten die freien Ladungen der diffusen Schicht näher an die Wand heran — sie tun dies, wenn die Ionenstärke der Lösung erhöht wird —, so werden sie teilweise in die festanhaftende Flüssigkeitsschicht einsinken.

3. Aber auch bei konstanter Ladungsmenge und Ladungsverteilung ergäbe sich eine Änderung des ζ-Potentials, wenn sich die Dicke der festhaftenden Flüssigkeitsschicht änderte, z. B. durch Erhöhung der Viskosität speziell in der Nähe der Wand, oder vielleicht auch, wenn Molekeln, die mit längeren Ketten in die Lösung hineinreichen, an der Wand adsorbiert werden.

Bei der Besprechung der Ergebnisse werden wir auf diese Deutungsmöglichkeiten der ζ-Potential-Änderungen zurückkommen.

Es liegen bereits einige Messungen von ζ-Potentialen an Fasermaterialien vor (auch Zellulose als Papier (1)). Meistens sind hierbei Strömungspotentiale gemessen worden (2). Es wurden Lösungen von Salzen, Säuren und Alkalien benutzt. H^+-Ionen und mehrwertige Kationen positivieren das Potential. OH^--Ionen und mehrwertige Anionen negativieren das Potential.

Vereinzelte Messungen liegen auch über die Wirkung grenzflächenaktiver Stoffe vor. Die Beeinflussung der elektrischen Ladung durch Seifen wurde von Harrison (3) untersucht. Er fand, daß das Grenzflächenpotential von Baumwolle durch Na-Oleat erhöht wird. Das gleiche wurde in einer neueren Arbeit von Bull und Gortner (4) gefunden. Nach den Angaben dieser Autoren soll merkwürdigerweise auch Na-Acetat eine sogar noch stärkere Erhöhung des negativen Potentials ergeben, während die benachbarten Homologen, d. h. Na-For-

miat, Na-Propionat usw., eine schwächere Wirkung haben. Von Doscher (5) wurde außerdem festgestellt, daß ein kationaktives Desinfektionsmittel schon in niedrigen Konzentrationen eine Umladung von Zellulose hervorruft.

1. *Die Apparatur*

Die von uns benutzte Apparatur ist schematisiert in Abb. 1 dargestellt.

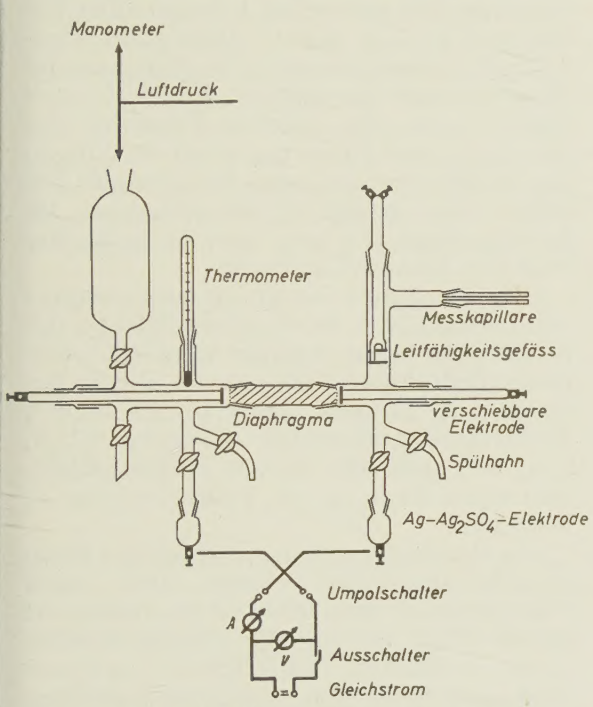


Abb. 1. Elektroosmoseapparatur

Sie ist der Apparatur von Freundlich und Rona (6) nachgebildet, jedoch mit einigen Verbesserungen, durch die die meßtechnischen Fehler unter 3% herabgedrückt wurden. Auf die einzelnen Fehlerquellen und deren Beseitigung kommen wir nachstehend zu sprechen. Als Material wurde Jenaer Glas benutzt. Die nachstehend angegebenen Dimensionen einzelner Teile wurden durch Probieren möglichst günstig gewählt.

Das Diaphragma, 70 mm lang, 9 mm Durchmesser, ist leicht auswechselbar mit Schliffen in die Apparatur eingesetzt. Gefüllt wurde es mit dem Fasermaterial unter Wasser (um Luftblasen zu vermeiden), indem die auf etwa 5 mm Länge geschnittenen Fasern mit einem Glasstab hineingepreßt wurden. Gleichmäßige Packungsdichte ist dabei wesentlich.

Die Gleichspannung (meist 43 Volt) wurde an das Diaphragma über zwei Ag/Ag_2SO_4-Elektroden angelegt, die Stromstärken bis 25 mA vertrugen, ohne sich merklich zu polarisieren. Durch die in der Abbildung dargestellten Hähne und Abflußrohre konnte dafür gesorgt werden, daß keine Ag_2SO_4-Lösung in das Diaphragma gelangte.

Die Meßkapillare, etwa 50 cm lang mit einem inneren Durchmesser von 0,515 mm, lag waagerecht. Die Bewegung des Meniskus in ihr infolge der Elektroosmose wurde mit einem 15mal vergrößernden Meßmikroskop und einer Stoppuhr bestimmt. Es wurden stets durch Umpolen die Zeiten t_1 für die Hinbewegung und t_2 für die Rückbewegung des Meniskus über eine bestimmte Meßstrecke gemessen und der Mittelwert $t = \frac{2t_1t_2}{t_1+t_2}$ gebildet. Wir überzeugten uns davon, daß dieser Mittelwert auch unverändert blieb, wenn die Kapillare merklich geneigte Lagen einnahm. Vor jeder Messung wurde die Meßkapillare mit Chromschwefelsäure gereinigt, da sonst eine störungsfreie Bewegung des Meniskus nicht gewährleistet ist. Eindringen von grenzflächenaktiven Stoffen in die Kapillare muß vermieden werden.

Zwei Platinelektroden an den Enden des Diaphragmas dienten der Messung der Diaphragmenwiderstände mit einem Philoskop unter Anwendung von Wechselspannung. Die Elektroden waren verschiebbar, denn sie müssen bei der Widerstandsmessung eng an den Faserpfropf anliegen, dürfen aber bei der elektroosmotischen Messung die Flüssigkeitsbewegung nicht hindern. Die Kenntnis des Diaphragmenwiderstandes ist zur Bestimmung der „Oberflächenleitfähigkeit" erforderlich (s. S. 70).

Eine Leitfähigkeits-Meßvorrichtung mit zwei Platinelektroden zwischen dem Diaphragma und der Meßkapillare diente der Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit der Flüssigkeit (mit dem Philoskop, Wechselspannung).

Ein Thermometer war notwendig, da die Apparatur nicht in einen Thermostaten eingebaut war. Wir überzeugten uns davon, daß im Rahmen der vorkommenden Temperaturen von 18 bis 23° temperaturunabhängige Werte für die ζ-Potentiale erhalten wurden, wenn die gemessenen Leitfähigkeiten auf eine Temperatur von 20° umgerechnet wurden (mit einem Temperaturkoeffizienten von 2%). Da sich die Viskosität der Flüssigkeit praktisch ebenso stark, aber in entgegengesetztem Sinne ändert wie die Leitfähigkeit, braucht die Temperaturabhängigkeit der Viskosität dann nicht berücksichtigt zu werden.

Die ζ-Potentiale erwiesen sich auch als unabhängig von der angelegten Spannung, so lange als diese nicht eine so hohe Stromstärke erzeugte, daß eine Erwärmung des Diaphragmas eintrat.

Die Viskosität der Lösung konnte meist gleich der des Wassers gesetzt werden. Andernfalls — z. B. bei Lösungen, die Zellulosederivate enthielten — wurde die Viskosität mit einem Höppler-Viskosimeter ermittelt.

Um eine im Diaphragma vorhandene Lösung durch eine andere zu ersetzen, wurde die neue Lösung durch Druck (von links) durch das Diaphragma getrieben. Um zu lange Spülzeiten zu vermeiden, wurde stets von verdünnteren zu konzentrierteren Lösungen übergegangen.

Die Spülvorrichtung diente auch dazu, die Durchlässigkeit des Faserpfropfes zu messen. Hierzu wurde die Zeit gemessen, die notwendig war, um 50 cm^3 Wasser mit einem Überdruck von 350 Torr durch das Diaphragma zu pressen.

2. *Einige Einzelheiten der Messung*

a) Die Packungsdichte des Diaphragmas

Von besonderer Wichtigkeit war es, festzustellen, ob die ermittelten ζ-Potentiale unabhängig von der Packungsdichte des Diaphragmas sind.

Die Gl. [2] für das ζ-Potential setzt voraus, daß nur im Diaphragma Strömungswiderstand vorhanden ist. Bei locker gepacktem Faserpfropf fällt aber neben dessen Widerstand auch der der Meßkapillare ins

Gewicht. Daher sind die nach Gl. [2] berechneten ζ-Potentiale mit dem Faktor $(D_D + D_K)/D_D$ zu korrigieren. Hierbei sind D_D und D_K die Durchlässigkeiten (Durchflußzeiten von 50 cm³ Wasser bei 350 Torr) des Diaphragmas bzw. der Kapillare. Die so korrigierten ζ-Potentiale erwiesen sich tatsächlich als unabhängig von der Packungsdichte. Bei den weiteren Messungen wurde der Meniskus auf den Anfang der Kapillare eingestellt, so daß die Korrektur vernachlässigbar klein wurde.

Die Unabhängigkeit des ζ-Potentials von der Packungsdichte gilt nur innerhalb gewisser Grenzen. Ein extrem lockerer Faserpfropf ist nie gleichmäßig auf den Raum des Diaphragmas verteilt. Bei einem extrem festgestopften Faserpfropf sind die Durchmesser der Flüssigkeitskanäle nicht mehr alle groß gegen die Dicke der elektrischen Doppelschicht. Dann gelten die Smoluchowskischen Gleichungen nicht mehr (7). Diese Fehler treten aber nur bei extremen Bedingungen auf, sie entfallen, wenn die Diaphragmen mit einer für jede Fasersorte ausprobierten stets gleichen Fasermenge relativ fest*) und möglichst gleichmäßig gepackt werden.

Den Einfluß der Packungsdichte bei Vorliegen einer Oberflächenleitfähigkeit besprechen wir im nächsten Abschnitt.

b) Die Oberflächenleitfähigkeit

In der auf Seite 68 besprochenen Gleichung

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\zeta \cdot D}{300^2 \cdot 4\pi\eta} \cdot \frac{i}{\varkappa}$$

muß für $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_i$ im Inneren des Diaphragmas eingesetzt werden, die bei kleinen Elektrolytkonzentrationen merklich größer als die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_a$ außerhalb des Diaphragmas ist.

Dies ist bekanntlich durch die ungleiche Adsorption der positiven und negativen Ionen an den Kapillarenwänden bedingt. Die elektroosmotische Strömung fördert die Bewegung der Gegenionen und hemmt die Bewegung der mit der Wand gleichsinnig geladenen Ionen. Da die Gegenionen im Überschuß sind, überwiegt die Förderung. Dies ist die eigentliche Oberflächenleitfähigkeit.

Zweitens aber tritt durch die Adsorption der einen Ionenart nicht etwa eine Verminderung der Zahl der beweglichen Elektrizitätsträger im Innern der Kapillare ein, sondern eine Vermehrung. Das Produkt der Ionenaktivitäten $a^+ \cdot a^-$ muß im Innern ebenso groß sein wie außen, damit die Aktivität des Gesamtelektrolyten innen und außen gleich ist. Sofern man die Konzentrationen der Ionen proportional ihren Aktivitäten setzen kann, heißt dies, daß beim Abgehen von der außen herrschenden Bedingung $c^+ = c^-$ durch Adsorption eines Teiles der einen Ionenart eine Zunahme der Konzentration der anderen Ionenart stattfinden muß. Die relative Zunahme der einen Art wird gleich der relativen Abnahme der anderen Art sein. Die absolute Zunahme aber größer als die Abnahme. Im ganzen ergibt sich also eine Zunahme der Zahl der Elektrizitätsträger.

Uns interessiert nur die Gesamtzunahme der Leitfähigkeit durch beide Effekte, daher sei hier diese Summe kurz als Oberflächenleitfähigkeit bezeichnet. Dieser Betrag $\varkappa_i - \varkappa_a$ ist klein, daher ist bei höherer Elektrolytkonzentration (ab etwa 0,1 n) $\varkappa_i/\varkappa_a = 1$. Bei sehr kleiner Elektrolytkonzentration kann $\varkappa_i$ ein Vielfaches von $\varkappa_a$ betragen.

Die Bestimmung von $\varkappa_i$ bei kleiner Elektrolytkonzentration erfolgt nun nach Fairbrother und Mastin (8), indem die Leitfähigkeit $\varkappa_D$ des mit diesem Elektrolyten getränkten Diaphragmas bestimmt wird; und ferner die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa_a$ (konz.) eines konzentrierten Elektrolyten (z. B. 0,1 n-KCl) und die Leitfähigkeit $\varkappa_D$ (konz.) des mit diesem getränkten Diaphragmas. Da nun bei unveränderter Geometrie der Diaphragmenporen gelten muß

$$\varkappa_i/\varkappa_D = \varkappa_i \text{ (konz.)}/\varkappa_D \text{ (konz.)}$$

und da $\varkappa_i$ (konz.) $= \varkappa_a$ (konz.), ergibt sich

$$\varkappa_i = \varkappa_D \cdot \varkappa_a \text{ (konz.)}/\varkappa_D \text{ (konz.)}.$$

Es wurde daher bei allen elektroosmotischen Messungen auch der Diaphragmenwiderstand $1/\varkappa_D$ bestimmt. Anschließend wurde das Diaphragma mit 0,1 n-KCl gespült und gefüllt und $1/\varkappa_D$ (konz.) ermittelt.

Nach Untersuchungen von Overbeek und Wijga (9) führt die vorstehend angegebene Methode der Ausschaltung der Oberflächenleitfähigkeit zu zu kleinen ζ-Potentialen, wenn die Kapillaren einen nicht gleichbleibenden Durchmesser haben. Es gibt jedoch keine Möglichkeit, eine exakte Berechnung durchzuführen. Daher ist da-

* Etwa 100 sec Durchflußzeit für 50 cm³ Wasser bei 350 Torr.

mit zu rechnen, daß im Falle des Vorliegens einer größeren Oberflächenleitfähigkeit die wahren ζ-Potentiale noch höher liegen als die von uns angegebenen Werte. Dies gilt also vor allem für Viskosezellwolle und Baumwolle in stark verdünnten Elektrolytlösungen.

Ergebnisse mit Viskosezellwolle. Eine besonders große Oberflächenleitfähigkeit fanden wir bei Viskosezellwolle*). An diesem Material, das gut reproduzierbare Messungen zuläßt, haben wir nähere Untersuchungen angestellt, die vor allem den Einfluß der Packungsdichte des Diaphragmas im Falle des Vorliegens von Oberflächenleitfähigkeit klären sollten. Die Ergebnisse für Viskosezellwolle in KCl-Lösungen sind in Abb. 2 dargestellt. Ab-

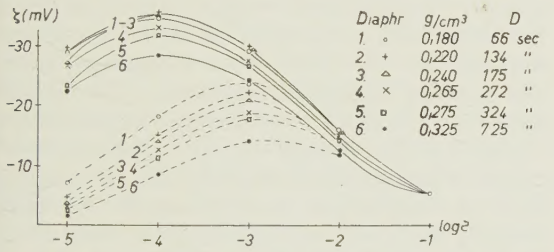


Abb. 2. ζ-Potentiale von Viskosezellwolle in KCl-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration bei verschiedener Packungsdichte des Faserdiaphragmas (gestrichelte Kurven: berechnet ohne Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeit)

szisse ist der Logarithmus der KCl-Konzentration (c in Mol/L.), Ordinate das ζ-Potential. Die Kurven beziehen sich auf Diaphragmen mit verschiedener Packungsdichte. Bei den gestrichelten Kurven ist das ζ-Potential ohne Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeit berechnet worden, d. h., indem in Gl. [2] die spezifische Leitfähigkeit der KCl-Lösung außerhalb des Diaphragmas eingesetzt wurde. Bei den ausgezogenen Kurven wurde die Oberflächenleitfähigkeit in der vorstehend geschilderten Weise berücksichtigt. Auch der Korrekturfaktor für die Packungsdichte (S. 69) wurde angebracht. Die Packungsdichte ist einerseits durch die Angabe Gramm trockene Viskosezellwolle pro Kubikzentimeter im Diaphragma, andererseits durch die Durchflußzeit D bei 50 cm³ Wasser bei 350 Torr charakterisiert.

*) Dies mag mit der Feinfädigkeit des Materials (große Oberfläche) zusammenhängen. Im übrigen ist die Theorie der Oberflächenleitfähigkeit noch zu unvollständig, um eine quantitative Erfassung ihres Betrages zu ermöglichen.

Die gestrichelten Kurven liegen um so höher, je geringer die Packungsdichte ist. Die ausgezogenen Kurven liegen bei nicht sehr fest gepackten Diaphragmen auf gleicher Höhe. Dieses Verhalten wird durch die Darstellung der Abb. 3, bei der die Pak-

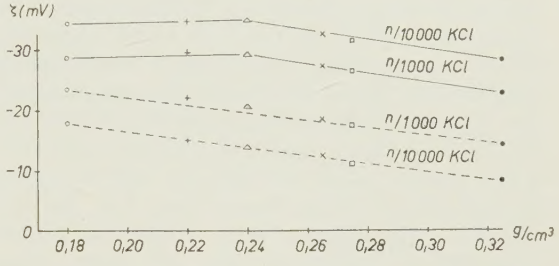


Abb. 3. Ergebnisse der Abb. 2 für zwei KCl-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Packungsdichte

kungsdichte als Abszisse gewählt ist, noch deutlicher. Der Abfall der ζ-Potentialkurve bei hohen Packungsdichten dürfte auf den S. 70 erwähnten Effekt zu kleiner Porenradien zurückzuführen sein. Bei nicht zu dicht gepackten Diaphragmen führt also die angegebene Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeit zu von der Packungsdichte unabhängigen Werten des ζ-Potentials. Daß die Werte im Falle großer Oberflächenleitfähigkeit trotzdem wahrscheinlich noch zu niedrig sind, ist vorstehend erwähnt worden.

3. *Materialien*

a) Textilfasern

Folgende Fasern haben wir auf ihr elektrokinetisches Verhalten hin untersucht:

1. Wolle, gewaschen, als Kammzug angeliefert
2. Naturseide, entbastet
3. Rohbaumwolle, mechanisch gereinigt, angeliefert als Vlies von der Karde
4. Viskosezellwolle 40/15, glänzend, unaviviert
5. Acetatzellwolle, glänzend, von der Herstellerfirma entölt
6. Perlon-Faser 40/22, unaviviert
7. Polyvinylchloridfaser (PC-Faser) schwach aviviert, gewaschen.

Leider waren alle diese Textilfasern stark durch Fremdionen verunreinigt, was sich bei der Messung sehr störend bemerkbar machte. Eine Reinigung durch längeres Wässern hatte großen Einfluß auf das ζ-Potential, da dieses durch Quellung herabgesetzt wird. Um ein einheitliches und sauberes Fasermaterial zu bekommen,

spülten wir eine größere Menge der Fasern längere Zeit mit destilliertem Wasser und trockneten die Fasern dann wieder bei etwa 60° mehrere Stunden im Trockenschrank zur Entquellung. Auf diese Weise gelang es uns, die meisten Fasern, besonders Viskosezellwolle und Acetatzellwolle, einigermaßen sauber zu bekommen. Nur Perlon und PC ließen sich so nicht reinigen. Hier war es wohl der Gehalt an Niederpolymeren und Polymerisationszusätzen, der sich so nicht entfernen ließ. Beim Perlon konnte dieser dadurch größtenteils entfernt werden, daß wir längere Zeit Wasserdampf durch diese Faser streichen ließen. Hierbei destillierte eine ölige, alkalisch reagierende Substanz ab. PC hielt diese Behandlung nicht aus und konnte daher nicht ionenfrei erhalten werden. Die Messungen mit sehr verdünnten Lösungen sind daher bei PC etwas unsicher.

b) Grenzflächenaktive Stoffe und sonstige Zusätze

Für die Messungen wurden folgende grenzflächenaktive Stoffe bzw. Zusätze verwendet:

α — anionaktive:
1. Na-Decylsulfat ($C_{10}H_{21}OSO_3Na$)
2. Na-Dodecylsulfat ($C_{12}H_{25}OSO_3Na$)
3. Na-Tetradecylsulfat ($C_{14}H_{29}OSO_3Na$)

β — kationaktive:
4. Dodecyl-Pyridiniumchlorid ($C_{12}H_{25}C_5H_5NCl$)

γ — nichtionogene:
5. Anlagerungsprodukt von 10 Mol Äthylenoxyd an 1 Mol Dodecylalkohol, techn.

δ — wasserlösliche Zellulosederivate:
6. Methylzellulose (praktisch salzfrei, Methylierungsgrad: 1,54 —O—CH_3-Gruppen pro Glukoseeinheit)
7. Na-Zelluloseglykolat (NaCl: 0,38%, Gesamt-Na: 7,0%, Anzahl der —CH_2—COONa-Gruppen pro Glukoseeinheit: 0,70).

Die unter Nr. 1 bis 4 aufgeführten Stoffe waren im Laboratorium der Firma Henkel & Cie. dargestellte chemisch einheitliche Präparate. Die Lösungen wurden mit doppelt destilliertem Wasser hergestellt. — Bei Substanzen mit definiertem Molekulargewicht wird die Konzentration in Mol pro Liter angegeben, bei den übrigen (Nr. 5, 6, 7) in Gramm pro Liter.

4. *Ergebnisse*

a) Neutrale, inaktive Salzlösung

Da bereits zahlreiche Messungen über die Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Natur des Salzes — insbesondere von der Wertigkeit seines Kations und Anions — vorliegen, haben wir die Abhängigkeit des ζ-Potentials von der Salzkonzentration mit möglichster Genauigkeit bestimmt, indem wir hierbei zu möglichst extremen Konzentrationen in beiden Richtungen vorzudringen versuchten. Wir wählten den 1-1-wertigen Elektrolyten KCl.

Die geringste als definiert anzusehende Konzentration ist eine 10^{-4} m-Lösung. Noch geringere Ionenstärken werden durch unvermeidliche Verunreinigungen der Fasern*) gefälscht. Trotzdem haben wir stets auch elektroosmotische Messungen mit doppelt destilliertem Wasser durchgeführt. Da sich hierbei spezifische Leitfähigkeiten von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$ ergaben, wurden die mit Wasser gemessenen ζ-Potentiale einer 10^{-5} m-Elektrolytlösung zugeordnet.

Mit 1 n-KCl erwies sich die elektroosmotische Flüssigkeitsbewegung als so gering, daß nur noch das Vorzeichen festgestellt werden konnte: Die ζ-Potentiale sind noch negativ.

Im allgemeinen wurde bei den Messungen mit reinem Wasser begonnen und dann zu immer konzentrierteren KCl-Lösungen fortgeschritten, weil hierbei ein längeres Spülen mit der neuen Lösung entbehrlich ist. Wir überzeugten uns jedoch davon, daß die Kurven auch in umgekehrter Richtung in gleicher Gestalt erhalten werden, daß sich also das ζ-Potential reversibel auf die KCl-Konzentration einstellt, wenn höhere Salzgehalte genügend sorgfältig ausgewaschen werden.

Die Reproduzierbarkeit der Werte war bei Viskosezellwolle am besten (± wenige Millivolt), bei den übrigen Fasern weniger gut, wahrscheinlich infolge geringerer Einheitlichkeit und schwierigerer Reinigung des Materials. Eine Änderung der Vorbehandlung (Spüldauer und -temperatur) änderte auch bei Viskosezellwolle das ζ-Potential.

Die Ergebnisse — jeweils Mittelwerte von mehreren Messungen — sind in Abb. 4 dargestellt.

*) Übermäßig langes Wässern (und Kochen) der Fasern verbietet sich, weil die hierbei eintretende Quellung das ζ-Potential erniedrigt. — Daher erübrigen sich der Ausschluß von Luftkohlensäure und die Anwendung einer Quarzapparatur (statt Jenaer Glas).

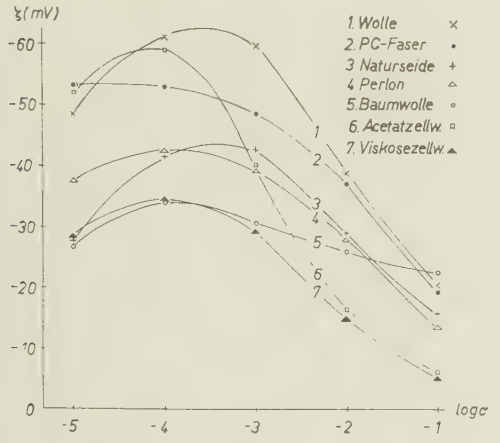


Abb. 4. ζ-Potentiale verschiedener Textilfasern in KCl-Lösungen

Alle Fasern erwiesen sich hiernach bei allen KCl-Konzentrationen als negativ geladen. In allen Fällen ergab sich zunächst ein Anstieg des negativen ζ-Potentials mit steigender Salzkonzentration*) und anschließend ein starker Abfall. Der Anstieg könnte durch die ungenaue Berücksichtigung der Oberflächenleitfähigkeit vorgetäuscht sein. Der anschließende Abfall wird durch das Einsinken der Gegenionen in die anhaftende Wasserschicht bedingt sein. Versuche einer quantitativen Deutung sollen hier noch nicht gebracht werden.

Die Temperaturabhängigkeit

Die Temperaturabhängigkeit des ζ-Potentials ist — soweit uns bekannt — noch nicht über einen weiteren Temperaturbereich untersucht worden. Für kleine Temperaturänderungen fand man im allgemeinen einen geringeren Anstieg des ζ-Potentials mit der Temperatur. Cruse sowie Gee und Harrison (10) fanden bei 40° ein Maximum.

Für unsere Messungen bei höheren Temperaturen mußte unsere Apparatur in einen Thermostaten eingebaut und zu diesem Zweck etwas umgebaut werden. So wurden die Ag/Ag_2SO_4-Elektroden nach oben und etwas außerhalb des Thermostaten verlegt, da sonst die Isolierung Schwierigkeiten bereitet hätte. Dadurch erhöhte sich der Widerstand zwischen diesen Elektroden, so daß wir eine Gleichspannung von etwa 300 V anlegen mußten, um gleich große elektroosmotische Effekte wie mit der alten Apparatur zu erzielen. Am Prinzip und an der Art der Messung änderte sich nichts. Jedoch gestalteten sich die Messungen bei höheren Temperaturen schwieriger wegen der Unreinheit der Fasern und kleiner Temperatur- und damit Dichteschwankungen, die sich in der Kapillare unangenehm bemerkbar machten. Wir fanden stets eine Erhöhung des ζ-Potentials mit steigender Temperatur. Am besten gelangen uns die Messungen mit Acetatzellwolle, die daher in Abb. 5 wiedergegeben werden.

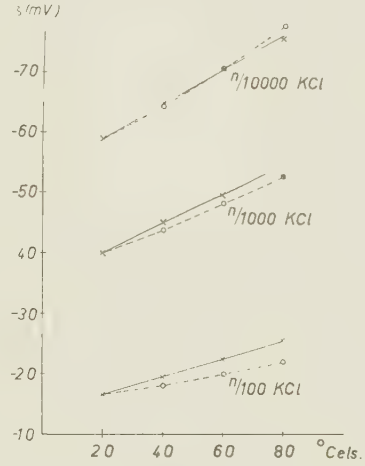


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des ζ-Potentials an Acetatzellwolle (gestrichelt: berechnete Werte).

In der Formel [2] zur Berechnung von ζ kompensieren sich die Temperaturabhängigkeiten von η und $\varkappa$. Dagegen wird die Temperaturabhängigkeit von D großen Einfluß auf das Potential haben. Nehmen wir an, daß bei erhöhter Temperatur die Ionenadsorption an der Faseroberfläche etwas abnimmt und die Dicke der diffusen Schicht in der Lösung etwas zunimmt und daß sich diese beiden kleinen Effekte etwa kompensieren, so können wir in erster Näherung nach der Kondensatorformel $D \cdot \zeta = \text{konst.}$ für alle Temperaturen setzen. Bei einer Abnahme von D mit der Temperatur wird also das ζ-Potential größer werden. Mit Hilfe von aus der Literatur entnommenen Werten für die Dielektrizitätskonstante D des Wassers in Abhängigkeit von der Temperatur wurden die aus obiger Beziehung berechneten Werte in Abb. 5 durch gestrichelte Kurven eingezeichnet. Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Werte bei n/10 000 KCl-Lösungen mit den gemessenen gut überein. Die Abweichungen bei höheren Konzentrationen können durch eine Abnahme der Dicke der

* Mit Ausnahme von PC, hier ist aber der Wert mit Wasser unsicher.

festhaftenden Flüssigkeitsschicht mit steigender Temperatur erklärt werden, die sich ja naturgemäß erst bei höheren Konzentrationen bemerkbar macht. Wir kommen damit zu dem Ergebnis, daß für die Zunahme von ζ mit steigender Temperatur die Abnahme von D und das Dünnerwerden der festhaftenden Flüssigkeitsschicht verantwortlich ist.

Messungen mit doppelt destilliertem Wasser führten zu keinen reproduzierbaren Werten, da das Glas merkliche Mengen Alkali bei höherer Temperatur abgab. Jedoch fand auch hier stets eine Erhöhung des ζ-Potentials mit steigender Temperatur statt.

b) Grenzflächenaktive Stoffe

α) Anionaktive Salze

Wir benutzten zunächst Alkylsulfate, da diese nicht hydrolysieren, neutrale Lösungen ergeben und uns in reiner Form als Na-Decylsulfat, Na-Dodecylsulfat und Na-Tetradecylsulfat zur Verfügung standen. Es handelt sich um Präparate mit unverzweigter Kette und endständigen $-O-SO_3^-$-Gruppen. Die kritischen Micellbildungskonzentrationen (c_k) sind — wenigstens annähernd — bekannt:

c_k (Mittelwert nach Götte (11)

$Na-C_{10}$-Sulfat $35 \cdot 10^{-3} = 10^{-1,5}$ Mol/l bei 20°

$Na-C_{12}$-Sulfat $7 \cdot 10^{-3} = 10^{-2,2}$ Mol/l bei 20°

$Na-C_{14}$-Sulfat $2{,}1 \cdot 10^{-3} = 10^{-2,7}$ Mol/l bei 20°

Um trotz der geringen Löslichkeit des C_{14}-Sulfats die Messungen bis zu einer n/200-Lösung ausdehnen zu können, wurde hierbei bei etwas erhöhter Temperatur gearbeitet (30°)*).

Zunächst sind die an den möglichst unterschiedlichen Fasermaterialien Viskosezellwolle (hydrophil), Acetatzellwolle, Perlon (hydrophob) gewonnenen Ergebnisse in den Abb. 6, 7 und 8 dargestellt**). Abszissen sind die Logarithmen der Alkylsulfat-Konzentrationen. Zum Vergleich sind jeweils auch noch die mit KCl-Lösungen erhaltenen Kurven eingezeichnet. Diese Kurve unterscheidet sich in Abb. 6 von der in

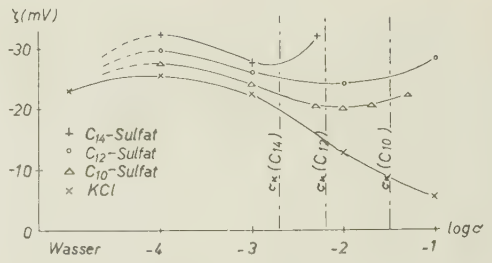


Abb. 6. ζ-Potentiale von Viskosezellwolle in KCl- und Na-Alkylsulfatlösungen

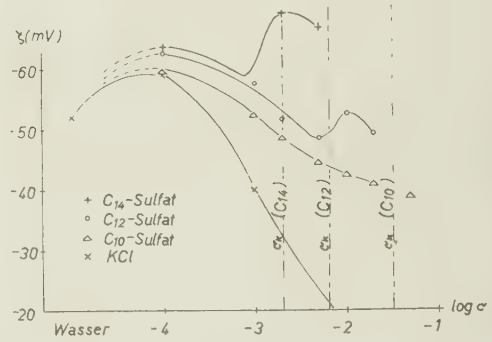


Abb. 7. ζ-Potentiale von Acetatzellwolle in KCl- und Na-Alkylsulfatlösungen

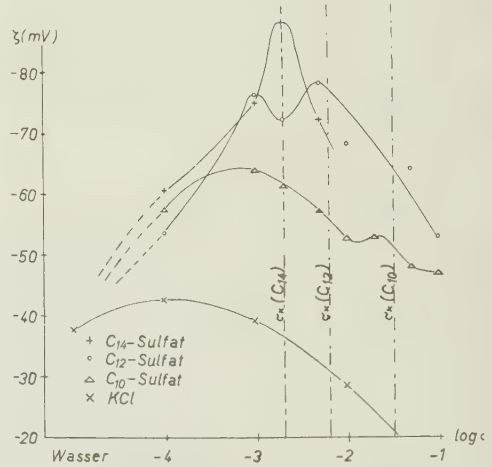


Abb. 8. ζ-Potentiale von Perlon in KCl- und Na-Alkylsulfatlösungen

Abb. 4, da die Viskosezellwolle in beiden Fällen etwas verschieden behandelt worden war.

Man sieht zunächst, daß bei kleinen Alkylsulfat-Konzentrationen (10^{-4} und 10^{-3} m) bei der hydrophilen Viskosezellwolle keine wesentliche Erhöhung des ζ-Potentials eintritt, wenn die KCl-Lösung durch eine Alkylsulfat-Lösung ersetzt wird. Eine ausgeprägte Adsorption der Alkylsulfat-Anionen tritt hier also nicht ein. Bei der weniger hydrophilen Acetatzellwolle wirken 10^{-3}m-Alkylsulfate bereits merklich nega-

*) Die c_k sind von der Temperatur wenig abhängig. Durch Gegenwart von Salzen werden sie stark herabgesetzt, siehe H. Lange (12).

**) Die Meßpunkte sind markiert. Die Kurven sind stellenweise nicht ganz willkürfrei gezogen.

tivierend auf das ζ-Potential, bei Perlon tun dies bereits 10^{-4} m-Lösungen.

In allen Fällen zeigt sich aber, daß die aufladende Wirkung der Sulfate, d. h. ihre grenzflächenaktive Eigenschaft, ganz wesentlich verstärkt wird, wenn man sich der kritischen Micellbildungskonzentration nähert. Diese ist für die drei benutzten Sulfate durch gestrichelte senkrechte Linien auf den Abbildungen angegeben. Bei der Acetatzellwolle zeigt sich, daß nach diesem Anstieg der normale Abfall wieder einsetzt. Bei der Viskosezellwolle fehlt der Abfall, wahrscheinlich, weil die Kurven wegen der begrenzten Löslichkeit der Sulfate nicht genügend weit verfolgt werden konnten*). Die Kurven zeigen also im allgemeinen Fall zwei Maxima: Ein „normales", das auch bei KCl-Lösungen auftritt, und ein „c_k-Maximum". Mit steigender Kettenlänge des Alkylsulfats verschiebt sich das „c_k-Maximum" nach links zu kleineren Konzentrationen, das „normale Maximum" nach rechts zu größeren Konzentrationen. Beim C_{14}-Sulfat fallen beim Perlon beide Maxima zusammen und ergeben eine überaus ausgeprägte Spitze der Kurve**). Die Abbildungen 9, 10, 11 und 12 zeigen die Ergebnisse weiterer Messungen, und zwar an den Fasermaterialien Baumwolle, Naturseide, PC und Wolle mit C_{12}- und C_{14}-Sulfat. Die Baumwolle zeigt ein der Viskosezellwolle ähnliches Verhalten. Naturseide und PC zeigen im Kurvenverlauf bereits einen etwas weniger hydrophilen Charakter. Bei den Messungen an Wolle trat eine Komplikation auf: Mit sehr verdünnten (10^{-4}m) Alkylsulfat-Lösungen erwies sich der ermittelte ζ-Potentialwert als stark abhängig von der Packungsdichte. Je fester das Diaphragma gestopft war, um so kleiner ergab sich das ζ-Potential. Wahrscheinlich absorbiert Wolle Salze***), so daß kleine

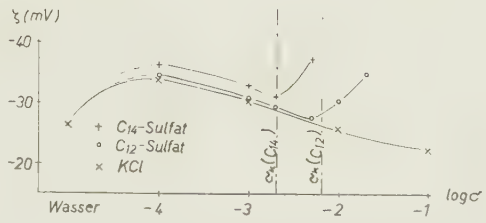


Abb. 9. ζ-Potentiale von Baumwolle in KCl- und Na-Alkylsulfatlösungen

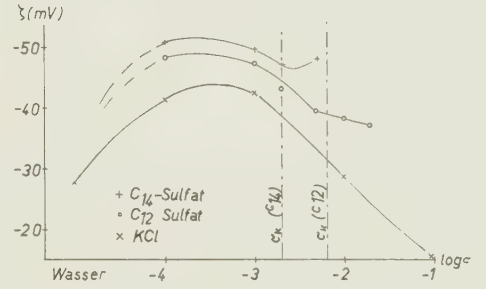


Abb. 10. ζ-Potentiale von Naturseide in KCl- und Na-Alkylsulfatlösungen

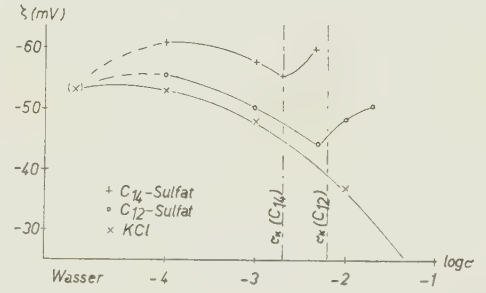


Abb. 11. ζ-Potentiale von PC-Faser in KCl- und Na-Alkylsulfatlösungen

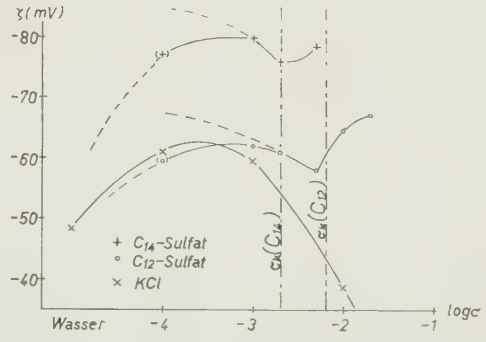


Abb. 12. ζ-Potentiale von Wolle in KCl- und Na-Alkylsulfatlösungen

Sulfatkonzentrationen verschwinden, besonders bei dichter Packung der Wolle. Die gestrichelten Kurven der Abb. 12 geben daher die auf die Packungsdichte Null roh extrapolierten Werte an.

*) Der Abfall ist zu erwarten, wenn eine weitgehende Sättigung der Faseroberfläche mit Alkylsulfationen eingetreten ist. Dies wird bei der hydrophilen Viskosezellwolle erst bei höherer Konzentration erreicht sein.

**) Mit monatelang gewässertem Perlon ergaben sich ζ-Potentialkurven, die einem ausgesprochenen hydrophilen Verhalten entsprechen. Trocknen bei 80° führte den alten hydrophoben Zustand wieder herbei. Hierauf soll erst nach näheren Untersuchungen eingegangen werden.

***) Hierauf deutet auch folgendes: Nach Füllen eines Wolle-Diaphragmas mit KCl-Lösung zeigt sich eine zeitliche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit des Diaphragmas. Ferner ergab sich bei der Wolle eine geringe „negative Oberflächenleitfähigkeit" bei unserer Meßmethode, was wohl auch durch ein Verschwinden von Salz aus den Diaphragmenporen vorgetäuscht sein muß.

Im ganzen ergibt sich jedenfalls ein recht hydrophobes Verhalten der Wolle.

Die Sulfate ließen sich mit Wasser verhältnismäßig leicht wieder auswaschen, die angegebenen Potentialkurven entsprechen also Gleichgewichten, die sich reversibel einstellen. Mit echten Seifen (Na-Salzen höherer Fettsäuren) treten gewisse Komplikationen durch die Hydrolyse (alkalische Reaktionen) ein. Doch scheinen sich im Prinzip die gleichen Verhältnisse wie bei den Alkylsulfaten zu ergeben, worüber aber noch weitere Untersuchungen angestellt werden.

β) Kationenaktive Salze

Benutzt wurde Dodecyl-Pyridiniumchlorid. Wie die in Abb. 13 dargestellten Ergebnisse zeigen, bewirkt dieses Salz eine

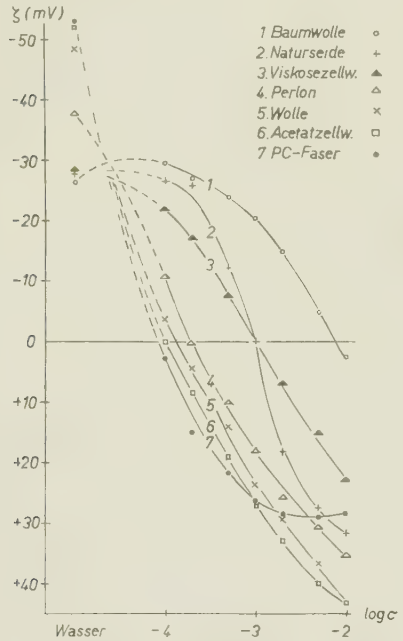


Abb. 13. ζ-Potentiale verschiedener Textilfasern in Dodecyl-Pyridiniumchlorid-Lösungen

Umladung der Fasern. Im großen und ganzen werden hydrophobe Fasern leichter, d. h. schon bei geringeren Konzentrationen des Salzes umgeladen als hydrophile Fasern. Doch ist die hier gefundene Reihenfolge PC-Acetatzellwolle - Wolle - Perlon - Viskosezellwolle - Naturseide - Baumwolle eine immerhin deutlich andere als bei den vorerwähnten Versuchen mit Alkylsulfaten.

Dagegen zeigt sich ein auffallend eindeutiger Parallelismus der durch die Umladung gegebenen Reihenfolge und der Reihenfolge nach der Höhe der ζ-Potentiale in „reinem" Wasser. Und zwar dergestalt, daß die höchstgeladenen Fasern am leichtesten umgeladen werden (was ein Sichschneiden aller Kurven zur Folge hat). Dies spricht dafür, daß es die gleichen Adsorptionskräfte sind, die einerseits die Umladung mit Dodecyl-Pyridiniumionen, andererseits die Aufladung in Wasser bedingen.

Eine bei den Versuchen mit Dodecyl-Pyridiniumchlorid besonders in der Nähe des Umladungspunktes auftretende meßtechnische Schwierigkeit muß hier erwähnt werden: Die Potentiale stellten sich zunächst sehr unsicher ein. Spülen mit der Pyridiniumsalzlösung bewirkte ein Positiverwerden des Potentials um bis zu etwa 10 mV, worauf beim Stehenlassen ein anfangs schnelles, später immer langsamer werdendes Negativieren stattfand. Durch langes Warten und Spülen gelang es jedoch, zu einigermaßen reproduzierbaren Endzuständen zu gelangen. Dieses Verhalten kann vielleicht durch die Annahme gedeutet werden, daß die zunächst negativ geladene Faseroberfläche sowohl eine Affinität zum positiv geladenen Pyridiniumende als auch zum hydrophoben Alkylrest besitzt und dadurch Orientierungsschwierigkeiten in der Adsorptionsschicht auftreten, die erst allmählich einen stabilen Endzustand erreichen lassen.

γ) Nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe

Dodecylalkohol - Äthylenoxyd - Addukt (mit etwa 10 $-O-CH_2-CH_2-$ Gruppen). Da das Molgewicht nicht genau definiert ist, wird in Abb. 14 als Abszisse der Logarithmus der Konzentration in Gewichts-% aufgetragen.

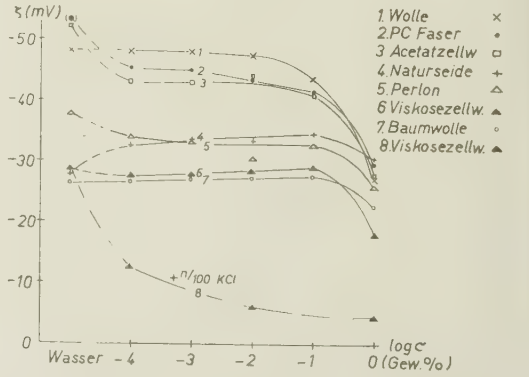


Abb. 14. ζ-Potentiale verschiedener Textilfasern in Dodecyl-Alkohol-Äthylenoxydaddukt-Lösungen (bei Kurve 8 mit zusätzlichem KCl)

Es zeigt sich, daß dieser grenzflächenaktive Stoff, obgleich sicher eine gewisse Adsorption erfolgt, keinen merklichen Einfluß auf das ζ-Potential der verschiedenen Fasern ausübt. Die Senkung des Potentials bei höchsten Konzentrationen dürfte auf einen Salzgehalt des Präparates zurückzuführen sein.

Es folgt hieraus, daß das Äthylenoxydaddukt keine elektrischen Ladungen trägt. Dies steht im Einklang mit Befunden von Schwabe, Bennewitz und Hauptmann (13). Es ist allerdings zu beachten, daß die Äthylenoxydaddukte nach Wurzschmitt (14) in Gegenwart von Säuren oder gewissen Metallionen (Ba^{2+}) kationaktive Eigenschaften annehmen, was darin zum Ausdruck kommt, daß sie durch Phosphormolybdänsäure gefällt werden können. Wurzschmitt führt dies auf eine Überführung der Äthylenoxydaddukte durch H^+— oder Ba^{2+}— Ionen in Oxoniumverbindungen zurück.

Wir stellten fest, daß das Äthylenoxydaddukt in Gegenwart von 0,01 n-KCl — wie die unterste Kurve der Abb. 14 für Viskosezellwolle zeigt — eine starke Positivierung des ζ-Potentials ergibt, zusätzlich zu der durch 0,01 n-KCl allein (linkes Ende der Kurve) bewirkten Erniedrigung. Dieser Befund könnte durch die Annahme erklärt werden, daß durch die K^+-Ionen eine gewisse „Oxonierung" der Äthylenoxydaddukt-Ketten erfolgt. Wahrscheinlicher scheint uns jedoch folgende Deutung: Die adsorbierten Kettenmolekeln werden die Beweglichkeit des Wassers in nächster Nähe der Faseroberfläche hemmen; dies wird sich jedoch in Abwesenheit von Salzen, d. h. bei sehr geringer Ionenstärke der Lösung, auf das gemessene ζ-Potential nicht auswirken, weil die Dicke der Doppelschicht groß ist; bei größerer Ionenstärke wird sich die Hemmung aber bemerkbar machen.

δ) Wasserlösliche Zellulosederivate

Methylzellulose

Wie die Abb. 15 zeigt, wirkt Methylzellulose stark erniedrigend auf das ζ-Potential aller Fasern*). Dieser Befund könnte durch die Annahme, daß die Methylzellulose kationaktive Eigenschaften hat, gedeutet werden. Die hierauf hindeutenden Ergebnisse von Wurzschmitt, die bereits beim Dodecylalkohol-Äthylenoxydaddukt erwähnt wurden, gelten jedoch auch hier nur für Lösungen, die Säuren oder Salze enthalten. Es ist daher die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß diese Potentialerniedrigung nicht auf einer Änderung der

*) Da bei mehr als 0,001%igen Methylzellulose-Lösungen eine merkliche Viskositätserhöhung eintritt (7% bei 0,01%, 85% bei 0,1%), wurde diese bei der Berechnung des ζ-Potentials aus der Geschwindigkeit der elektroosmotischen Flüssigkeitsbewegung berücksichtigt.

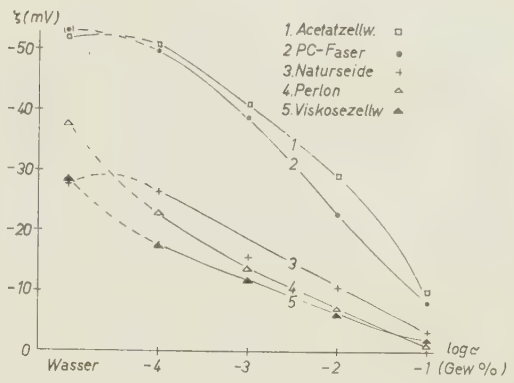


Abb. 15. ζ-Potentiale verschiedener Textilfasern in Methylzellulose-Lösungen

Wandladung beruht, sondern durch die hier sehr langen Ketten verursacht sein könnte, indem die Ketten von den Haftstellen an der Wand weit in die Lösung hineinragen und daher auch bei kleiner Ionenstärke der Lösung die elektroosmotische Flüssigkeitsbewegung stark hemmen können. Erhöhung der Ionenstärke bedingt dementsprechend ein weiteres sehr starkes Absinken des ζ-Potentials. Mit Acetatzellwolle in 0,01%iger Methylzellulose sinkt z. B. das ζ-Potential durch Zusatz von 0,01 n-KCl von −29 auf −5,1 mV.

Gelatine

Gelatine wirkt trotz des ganz andersartigen chemischen Charakters ähnlich wie Methylzellulose. Gemeinsam sind beiden die sehr langkettigen Molekeln. Dies legt die Vermutung nahe, daß in beiden Fällen durch die langen Ketten eine Hemmung der Flüssigkeitsbewegung an der Wand bewirkt wird. Durch diese Dickenzunahme der „festhaftenden Lösungsschicht" wird der Ort, an dem das ζ-Potential gemessen wird, hinausverlagert. Dadurch ergäbe sich eine Verminderung des ζ-Potentials, auch wenn die Wandladung und der Potentialverlauf keine wesentliche Änderung erfahren.

Langkettige neutrale Stoffe wie Gelatine und Methylzellulose eignen sich daher dazu, um elektrokinetische Bewegungen zu unterdrücken.

Weder Gelatine noch Methylzellulose lassen sich aus dem Diaphragma durch Wasser (auch nicht heißes) vollständig wieder auswaschen. Man gelangt nicht wieder zurück zu den hohen ζ-Potentialen.

Na-Zelluloseglykolat

Im Anschluß an die vorerwähnten hochpolymeren Stoffe sei das Zelluloseglykolat behandelt, obwohl es bei den anionaktiven Stoffen hätte besprochen werden können. Benutzt wurde ein technisches Produkt mit 0,70 $-CH_2-COONa$-Gruppen pro Glukoseeinheit.

Die relativen Viskositäten der Lösungen betrugen:

Konz. (Gew. %)	0	0,0001	0,001	0,01	0,1
rel. Viskos.	1	1,01	1,04	1,45	3,75

Es wäre aber nicht zweckmäßig, in diesem Fall die Viskosität bei der Berechnung des ζ-Potentials berücksichtigen zu wollen. Bei einer 1%igen, bereits dickflüssigen Zelluloseglykolatlösung erhielte man ζ-Potentiale von mehreren Volt.

Die in Abb. 16*) für verschiedene Fasern in Abhängigkeit von der Glykolatkonzentration dargestellten ζ-Potentiale

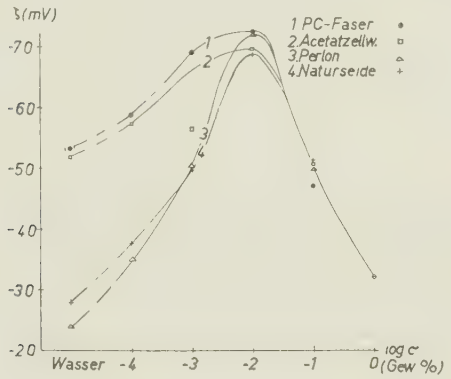


Abb. 16. ζ-Potentiale verschiedener Textilfasern in Zelluloseglykolat-Lösungen

sind also nicht viskositätskorrigiert. Für verdünnte Lösungen ergibt sich eine sehr ausgesprochene Aufladung entsprechend der hohen Ladung des stark adsorbierbaren Zelluloseglykolations. Beginnend mit einer 0,01%igen Konzentration ist jedoch der Einfluß der individuellen Unterschiede der Fasern verschwunden. Man kann annehmen, daß es sich nunmehr um eine Elektroosmose innerhalb des die Diaphragmenporen erfüllenden Filzes von Zelluloseglykolat-Ketten handelt. Die Diaphragmen sind für Wasser fast undurchlässig geworden, wenn man dieses durch Druck hindurchzupressen versucht. Die Angabe eines ζ-Potentials hat hier keinen Sinn mehr**).

Als letzter Punkt am rechten Ende der Kurve in Abb. 16 ist ein formal als ζ-Potential berechneter Wert eingetragen, der mit einem 1%igen Zelluloseglykolatpfropf ohne Fasern (abgesehen von einer geringen Menge zum Stützen des Pfropfes) erhalten wurde.

Bei elektrophoretischen Messungen (Öltröpfchen, Rußteilchen) in Lösungen von der Art des Zelluloseglykolats ist das Anbringen einer Viskositätskorrektur nicht begründet. Auch eine Berechnung des ζ-Potentials aus der elektrophoretischen Beweglichkeit der Teilchen hat nur einen bedingten Sinn: Ist die Konzentration des Zelluloseglykolats so groß, daß eine merkliche Viskositätserhöhung der Lösung auftritt, so werden die Kolloidteilchen, deren Bewegung man verfolgt, von den im elektrischen Felde wandernden negativ geladenen Glykolatketten wie von einem Fischernetz gezogen, um im Grenzfall hoher Glykolatkonzentration sich deren Geschwindigkeit ganz anzupassen, wie Hübschke gezeigt hat (15).

In einer Na-Zelluloseglykolatlösung kann man die Überführungszahl des hochpolymeren Anions bestimmen, indem man interferometrisch die Wanderungsgeschwindigkeit der Grenzfläche Zelluloseglykolat/NaCl-Lösung im elektrischen Felde mißt*). Eine Viskositätskorrektur ist bei elektrophoretischen Messungen nur für die Relativgeschwindigkeit der Kolloidteilchen gegen die Glykolatketten anzubringen. Bei elektroosmotischen Messungen sind die Glykolatketten durch Adsorption und Verfilzung festgelegt. Beweglich sind nur die Na^+-Ionen**). Das von diesen mitgeschleppte Wasser ergibt den beobachtbaren elektroosmotischen Effekt.

Wenn auch an dieser Stelle auf die Theorie der Elektroosmose nicht näher eingegangen werden soll, so sei doch darauf hingewiesen, daß die hier beschriebenen Versuche darauf hinweisen, daß die übliche Interpretation des ζ-Potentials nur dann zulässig ist, wenn einerseits die Kapillarräume einen Durchmesser haben, der groß ist im Vergleich zu der Dicke der Doppelschicht — worauf G. Schmid mit Nachdruck hingewiesen hat —, daß aber andererseits die Wände der Kapillarräume glatt sein müssen: Die Dimensionen von Erhebungen müssen klein sein im Vergleich zur Dicke der Doppelschicht.

5. *Die Aufladbarkeit der Fasern im Vergleich zu ihren sonstigen Eigenschaften*

In Abb. 17 ist die in den Abbildungen 6 bis 12 bereits angegebene Aufladung von verschiedenen Fasern durch ein anionaktives Waschmittel, nämlich Na-Dodecylsulfat, zusammenfassend dargestellt. Um die Wirkung des grenzflächenaktiven Stoffes noch klarer zum Ausdruck zu bringen, ist in Abb. 18 die relative Erhöhung im Vergleich zu den Kurven mit KCl-Lösung dargestellt. Es ist also die Differenz der ζ-Potentiale in Dodecylsulfatlösung und KCl-Lösung wiedergegeben. Ein Vergleich

*) Das hier verwendete Perlon war etwas anders vorbehandelt worden als das für Abb. 4 benutzte, weshalb die ζ-Potentiale in reinem Wasser etwas abweichen.

**) Sinnvoll ist bei derartig engen Kapillarsystemen nur noch die Angabe der „Festionenkonzentration". Vgl. G. Schmid (loc. cit.).

*) Die Überführungszahl der Glykolatanionen ergab sich zu 0,46. Die langen, aber zahlreiche Ladungen tragenden Ketten bewegen sich also mit einer nur um rund 10% kleineren Geschwindigkeit als die Na^+-Ionen (Hübschke, loc. cit.).

**) Bei festgehaltenen Anionen — wodurch die Relativgeschwindigkeit der Kationen gegen die Anionen nicht verändert wird — werden sich also die Na^+-Ionen mit einer um den Faktor 1,8 erhöhten Geschwindigkeit bewegen. Die Abnahme dieser Geschwindigkeit mit steigender Konzentration ist nach den Ergebnissen von H. Hübschke etwas geringer als die Abnahme der überführten Wassermenge nach Abb. 15. Also schleppen die Na^+-Ionen um so weniger Wasser mit, je dichter der sie umgebende Filz von Glykolatketten ist.

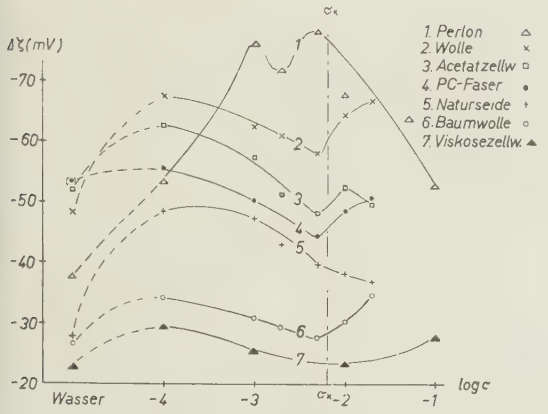


Abb. 17. ζ-Potentiale verschiedener Textilfasern in Na-Dodecylsulfat-Lösungen

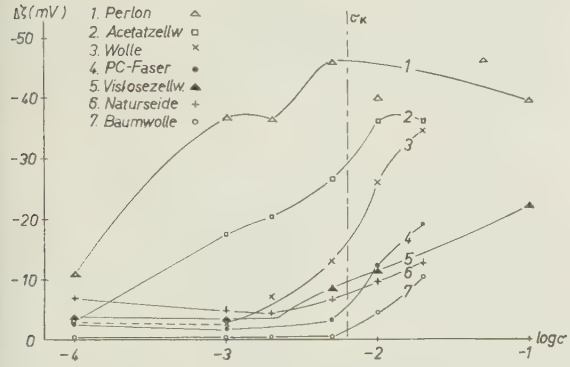


Abb. 18. Differenz der ζ-Potentiale verschiedener Textilfasern in Na-Dodecylsulfat- und KCl-Lösungen

der Kurven ergibt, daß die elektrische Aufladung bei den mehr oder weniger hydrophoben Fasern Perlon, Wolle und Acetatzellwolle am höchsten und bei den hydrophilen Fasern Baumwolle und Viskosezellwolle am niedrigsten ist.

Taucht man entsprechende Fasern in Wasser, schleudert sie unter gleichen Bedingungen und bestimmt die zurückgehaltene Wassermenge, so ergibt sich eine ganz ähnliche Reihenfolge.

Tabelle

Wasserrückhaltevermögen verschiedener Fasern (16)

Perlon	ca. 13%
Acetatreyon	ca. 27%
Wolle	ca. 42%
Baumwolle	ca. 45%
Viskosereyon	ca. 95%

Ebenso läßt sich eine gewisse Analogie erkennen, wenn man die Adsorptionsisothermen der verschiedenen Fasern für Na-Dodecylsulfat mit heranzieht. Nach Weatherburn und Bayley (17) ergibt sich folgende Reihenfolge, beginnend mit der Faser, welche die höchste Adsorption ergibt:
Wolle - Acetatreyon - Nylon - Viskosereyon - Baumwolle.

Die elektrische Aufladung der Faser läuft also bis zu einem gewissen Grade parallel mit der Adsorption von grenzflächenaktiven Stoffen. Hydrophile Fasern, deren Oberflächen eine starke Affinität zu Wassermolekeln haben, besitzen eine geringe Neigung, grenzflächenaktive Anionen oder Kationen aus der Lösung aufzunehmen und dadurch ihren Ladungszustand und das ζ-Potential zu ändern. Hydrophobe Fasern werden dagegen aus wäßrigen Lösungen die grenzflächenaktiven Ionen leicht an ihrer Oberfläche anlagern können.

6. *Die Aufladung der Fasern im Vergleich zur Aufladung von Modellschmutz. Die Bedeutung für die Waschwirkung*

Die Aufladung von festem Modellschmutz in Lösungen von gewöhnlichen Elektrolyten und von grenzflächenaktiven Stoffen sowie durch wasserlösliche Zellulosederivate haben in letzter Zeit Kling und Lange (18) untersucht. Die Arbeit ergibt eine vorzügliche Parallele zu den vorliegenden Untersuchungen an den Fasern. Auch bei Modellschmutz — Ruß, Eisenoxyd, Braunkohlenstaub — wurde eine Verstärkung der negativen Aufladung durch anionaktive Stoffe, keine nennenswerte Änderung der Ladung durch nichtionogene Stoffe und eine Umladung nach der positiven Seite durch kationaktive Stoffe gemessen.

Es ist zu erwarten, daß eine gleichsinnige Aufladung von Fasern und Schmutz wegen der gegenseitigen Abstoßung die Entfernung des Schmutzes erleichtert und damit die Waschwirkung unterstützt. Eine entgegengesetzte Ladung wird zu einer Anziehung und damit zu einer Verminderung der Waschwirkung führen. Soweit anionaktive und kationaktive Stoffe in Frage kommen, stimmen die praktischen Erfahrungen bezüglich der Waschwirkung mit den Messungen der Aufladungen von Faser und Schmutz sehr gut überein. Bei den nichtionogenen Stoffen kann dagegen die hohe Waschwirkung aus den Ladungserscheinungen nicht erklärt werden. Es ist bekannt, daß beim Waschvorgang auch

andere Faktoren, insbesondere Umnetzungsvorgänge eine entscheidende Rolle spielen*).

Gut paßt die starke Erhöhung des negativen ζ-Potentials durch Celluloseglykolat und die Verringerung des negativen ζ-Potentials durch Methylzellulose damit zusammen, daß der erstgenannte Stoff ein die Waschwirkung fördernder ist, der in der Praxis seit Jahren mit gutem Erfolg angewendet wird, während Methylzellulose bei ähnlichen kolloiden Eigenschaften die Waschwirkung verschlechtert. Diese Übereinstimmung spricht sehr dafür, daß es sich doch bis zu einem gewissen Grade um echte Ladungsänderungen handelt. Im übrigen soll hier auf den Zusammenhang zwischen elektrischer Aufladung und Waschwirkung nicht näher eingegangen werden.

Zusammenfassung

Es wurden elektroosmotische Messungen an Textilfasermaterialien zwecks Ermittlung der ζ-Potentiale durchgeführt. Es wurden dabei Bedingungen festgelegt, bei denen Werte, die unabhängig von der Packungsdichte des Faserpfropfes waren, erhalten werden, wobei die Oberflächenleitfähigkeit bei der Auswertung berücksichtigt wurde. Die Vorbehandlung der Fasern wurde derart durchgeführt, daß eine möglichst weitgehende Reinigung von Fremdionen und sonstigen Verunreinigungen erzielt, aber eine zu starke Quellung — die stark erniedrigend auf das ζ-Potential wirkt — vermieden wurde.

Das Ziel der Untersuchungen war die Bestimmung der ζ-Potentiale in Abhängigkeit von der Natur des Fasermaterials und der Natur und Konzentration der Lösung, wobei sowohl indifferente Salze als auch ionogene und nichtionogene grenzflächenaktive Stoffe und Kolloide benutzt wurden.

In KCl-Lösungen ergab sich mit steigender Konzentration zunächst eine Zunahme, dann eine Abnahme der stets negativen ζ-Potentiale. Es wurde auch die durch Temperaturerhöhung eintretende Erhöhung der ζ-Potentiale am Beispiel der Acetatzellwolle gemessen.

In Lösungen von anionaktiven Na-Alkylsulfaten verschiedener Kettenlänge ergab sich, daß bei hydrophilen Fasern eine merkliche Erhöhung des negativen ζ-Potentials erst auftritt nach Überschreiten der kritischen Micellbildungskonzentration; bei hydrophoben Fasern wirken auch schon kleine Konzentrationen stark erhöhend auf das ζ-Potential.

Lösungen des kationaktiven Dodecyl-Pyridiniumchlorids ergaben schon bei relativ kleinen Konzentrationen einen Umschlag zu positiven ζ-Potentialen. Die hydrophoben Fasern wurden besonders leicht umgeladen.

An nichtionogenen Stoffen wurde ein Dodecylalkohol-Äthylenoxydaddukt untersucht. Es ergab sich, daß das ζ-Potential durch diesen Stoff nicht wesentlich beeinflußt wird, solange keine Elektrolyte in der Lösung vorhanden sind.

Methylzellulose wie auch Gelatine ergaben einen merklichen Abfall des ζ-Potentials. Dieser Abfall wird durch Anwesenheit von Salzen sehr verstärkt.

Na-Zelluloseglykolat ergab eine erhebliche Erhöhung des ζ-Potentials schon in kleinen Konzentrationen. Bei höheren Konzentrationen wird die Elektroosmose unabhängig vom Fasermaterial nur durch die Wasserbewegung in der hochviskosen Glykolatlösung bedingt.

Die geschilderten Versuchsergebnisse stehen einerseits im Einklang mit der Adsorbierbarkeit der Stoffe an den Fasermaterialien, andererseits mit den Erfahrungen, die in Hinsicht ihrer Waschwirkung gemacht worden sind. In Fällen, wo sich eine gleichsinnige Aufladung der Fasern und der Schmutzteilchen ergab, kann die gute Waschwirkung durch die auftretenden elektrostatischen Abstoßungskräfte erklärt werden. Bei den nichtionogenen Stoffen ist eine Deutung der Waschwirkung aus der Aufladung nicht möglich.

Die Arbeit wurde durch das Ministerium für Wirtschaft und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen finanziell unterstützt, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Literatur

1) Perrin, J., J. Chim. phys. **2**, 601 (1904); **3**, 50 (1905); L. des Bancels, Comt. rend. **149**, 316 (1909); Gee and W. Harrinson, Trans. Far. Soc. **6**, 42 (1910); P. Karrer und P. Schubert, Helv. Chim. Acta **11** 221 (1928); D. R. Briggs, J. Phys. Chem. **32**, 641 (1928) H. B. Bull und R. A. Gortner, J. Phys. Chem. **35**, 309 (1931).

2) Neale, S. M. und R. H. Peters, Trans Faraday Soc. **42**, 478 (1946); Rabinov und E. Heymann, J. Phys. Chem. **47**, 655 (1943).

3) Harrinson, W., J. Soc. Dyers Col. **27**, 279 (1911).

4) Bull, H. B. und R. A. Gortner, Physics **2**, 21 (1932).

5) Doscher, T. M., J. Coll. Sci. **5**, 100 (1950).

6) Siehe H. Freundlich, Kapillarchemie, Vierte Auflage, Band I, S. 346 (Leipzig 1930).

7) Siehe G. Schmid, Z. Elekt. Chem. **54**, 424 (1950).

8) Fairbrother, F. und H. Mastin, J. Chem. Soc. **125**, 2319 (1924).

9) Overbeek, J. Th. G. und P. W. O. Wijga, Rec. Trav. Chim. Pays Bas, **€5**, 556 (1946).

10) Cruse, A., Phys. Z. **6**, 201 (1905); Gee und W. Harrison, Trans. Far. Soc. **6**, 42 (1910).

11) Götte, E., J. Coll. Sc. **4**, 459 (1949).

12) Lange, H., Kolloid-Z., **121**, 66 (1951).

13) Schwabe, K., R. Bennewitz und H. Hauptmann, Wiss. Z. T. H. Dresden **2**, 1, 21 (1952/53).

14) Wurzschmitt, B., Z. analyt. Chem. **130**, 127 (1949).

15) Hübschke, H. Dissert. (Bonn 1952).

16) Nach Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G. Nefa-Perlon. Ein Wegweiser (Wuppertal-Elberfeld 1952).

17) Weatherburn, A. S. und C. H. Baylay, Text. Res. J. **22**, 797 (1952).

18) Kling, W. und H. Lange, Kolloid-Z. **127**, 19 (1952).

19) Kling, W., Kolloid-Z. **115**, 37 (1949); Angew. Chem. **62**, 305 (1950).

*) An dieser Stelle soll jedoch nur die Wirkung der elektrischen Aufladung behandelt werden. Ob und in welcher Weise diese bei nichtionogenen Stoffen durch andere spezifische Wirkungen ersetzt wird, ist zunächst noch ungeklärt, vgl. W. Kling (19).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

Über den mechanischen Abbau von gelösten Kettenmolekeln beim Zusammenstoß suspendierter Festkörper (II)*)

Von Franz Sonntag und Ernst Jenckel

Mit 25 Abbildungen

(Eingegangen am 10. November 1953)

5. *Die Abhängigkeit von verschiedenen Variablen*

Im vorhergehenden Teil (I) dieser Arbeit beschrieben wir eine bisher nicht beobachtete Abbauerscheinung, deren Ursache in dem mechanischen Zusammenstoß der Körner eines als Adsorbens in die Lösung gegebenen festen Stoffes zu suchen ist. Es war nun von Interesse, die Abhängigkeit des genannten Abbaus von den üblichen Variablen (Konzentration, Temperatur, Polymerisationsgrad, Lösungsmittel u. a.) zu studieren. Da unsere bisherigen Versuche fast ausschließlich mit PMME (Polymethakrylsäuremethylester) als Modellsubstanz durchgeführt wurden, sollten die Untersuchungen auch auf andere Kettenpolymere ausgedehnt werden. Im Verlauf der zu den genannten Variablen ausgeführten Untersuchungen kommen wir in einigen Fällen zu Ergebnissen, die allgemeinere Gültigkeit für alle rein statistisch erfolgenden Abbauvorgänge haben dürften.

51. Die Konzentration der Lösungen

Untersuchungen hinsichtlich der Konzentrationsabhängigkeit des Abbaus gelöster Kettenmolekel sind unseres Wissens nur beim Ultraschallabbau durchgeführt worden. Man fand oder vermutete dabei übereinstimmend, daß bei einer gewissen Konzentration die Abnahme des Polymerisationsgrades (nicht die Abbaugeschwindigkeit!) in einer konstant zu haltenden Versuchszeit (Isochrone) ein Maximum durchläuft. Dieses Maximum sollte nach Schmid (17) durch eine besonders empfindliche Konstellation des „Gelgerüsts", das die gelösten Makromoleküle bilden, ausgezeichnet sein, eine Deutung, die Jellinek und White (18) auf Grund der Beobachtungen von A. Weißler (19) über die beim Ultraschall auftretende Kavitation verwerfen, während Schmid (20) seine Deutung dadurch nicht gefährdet sieht.

Wir stellten deshalb gerade zur Klärung der Konzentrationsabhängigkeit möglichst systematische Versuche an, deren wesentliche Ergebnisse in Abb. 17 niedergelegt sind. Man findet einen mit fallender Konzentration zunehmenden Abbau. Das sieht man besonders deutlich aus den Isochronen der Abb. 18, die aus den Daten der Abb. 17 gewonnen wurden. An diesem Befund ändert sich auch nichts, wenn man die Adsorbensmenge verkleinert, die Temperatur erniedrigt oder beides zugleich vornimmt.

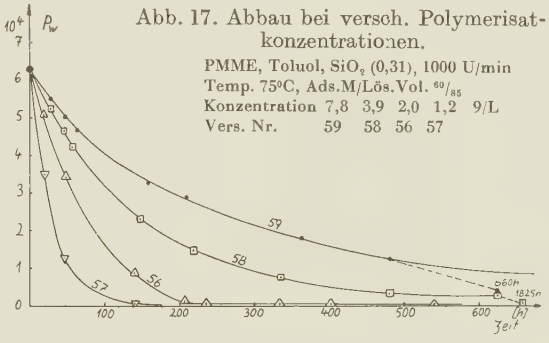


Abb. 17. Abbau bei versch. Polymerisatkonzentrationen.

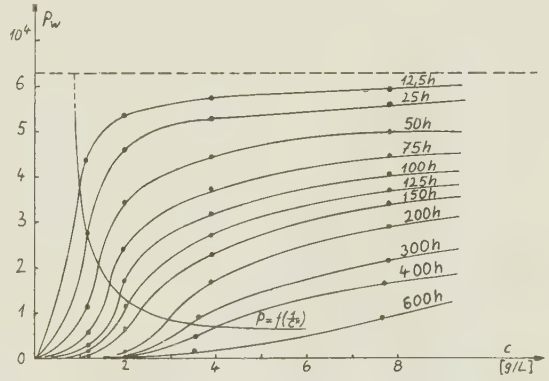


Abb. 18. Abh. des Abbaus von der Ausgangskonzentration (Daten aus Abb. 17)

Auch eine Verkleinerung des Lösungsvolumens ändert im Prinzip nichts daran (Näheres (5) S. 11).

Die Isochronen der Abb. 18 verdienen eine besondere Beachtung. Sie weisen nämlich einen deutlichen Wendepunkt bei einer mit fallendem Polymerisationsgrad steigenden Konzentration auf. Verbindet man die einzelnen Wendepunkte durch

*) Teil I, Kolloid-Z. **135**, 1 (1954)

eine Kurve, so ergibt sich eine Funktion, die am besten durch

$$P = \frac{K}{c^*} \qquad [23]$$

zu beschreiben ist. Darin bedeutet c^* die Konzentration beim Wendepunkt. K ist eine Konstante.

Wie man aus Abb. 19 ersieht, erreicht die Abbaugeschwindigkeit bei den durch die Wendepunktkurve angegebenen Konzentrationen c^* ein Maximum. Im Hinblick auf den Mechanismus des Abbauvorganges kann man das verstehen, wenn man

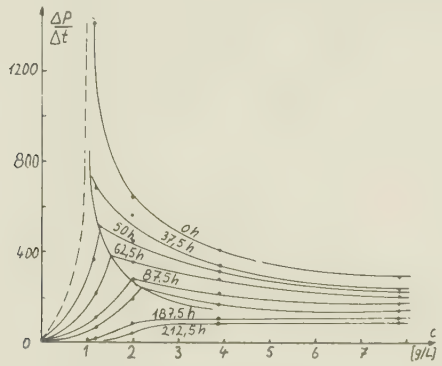


Abb. 19. Abbaugeschwindigkeit in Abh. von der Konzentration (nach Daten der Abb. 17)

bedenkt, daß die Zahl der Kettenspaltungen (beim Zusammenstoß zweier Körner) mit steigender Konzentration zunehmen muß, während die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die dabei entstehenden Kettenbruchstücke fortdiffundieren, mit steigender Konzentration abnimmt. Da die nicht schnell genug fortdiffundierenden Kettenbruchstücke unter Rekombination zu den Ausgangsmolekeln reagieren, muß sich im Widerpart zwischen Spaltungshäufigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit eine Konzentration (c^*) ergeben, bei der die Abbaugeschwindigkeit ein Maximum erreicht.

Um das Ansteigen dieser Konzentration c^* mit fallendem Polymerisationsgrad zu verstehen, muß man schon annehmen, daß bei c^* eine fast sprunghafte Änderung der Natur der Lösung eintritt. Das aber wäre nur denkbar in dem Bereich, in dem die Makromolekel soviel Raum bekommen, daß sie nicht mehr miteinander verfilzt sein müssen. Im Idealfall werden sie sich in diesem Bereich gerade noch berühren.

Stellt man sich jedes Molekülknäuel als Kugel vom Radius r vor, so ist der bei lockerster Packung dieser Kugeln von jedem Knäuel beanspruchte Raum gleich dem eines Würfels der Kantenlänge $2r$, also

$$V_w = 8\,r^3 \qquad [24]$$

Die dazugehörige Konzentration wäre:

$$c^*_w = \frac{\text{Gewicht}}{\text{Volumen}} = \frac{M_o \cdot P}{8\,r^3 \cdot N_L} \qquad [25]$$

(M_o = Molekulargewicht eines Grundmoleküls, P = Polymerisationsgrad, $N_L = 6{,}03 \cdot 10^{23}$).

Für r^3 erhält man nach den heute geläufigen hydrodynamischen Viskositätstheorien:

$$r^3 = \frac{3 \cdot Z_\eta \cdot M_o \cdot P}{4 \cdot \pi \cdot N_L \cdot \Phi\sigma} \qquad [26]$$

Debye, Bueche (21)

$$r^3 = \frac{9 \cdot Z_\eta \cdot M_o \cdot P}{2\sqrt{6\pi^3} \cdot N_L \cdot (xF(x))} \qquad [27]$$

Kirkwood, Riseman (22)

$\Phi\sigma$ und $xF(x)$ sind von den gen. Autoren entwickelte Korrekturfunktionen, die ihrerseits den Gang des Exponenten α in Gl. [1]

$$Z_\eta = K \cdot P^\alpha \qquad [1]$$

mit P angeben. In den Fällen, da α konstant ist, sind natürlich auch $\Phi\sigma$ und $xF(x)$ konstant. Die von den gen. Autoren tabellierten Werte findet man bei G. V. Schulz und G. Meyerhoff (23) graphisch dargestellt. Zu dem von uns ermittelten α-Wert von 0,76 (s. Teil I, Gl. [2]) erhielten wir an Hand der gen. graphischen Darstellungen

$$\Phi\sigma = 0{,}98; \quad xF(x) = 0{,}68 \qquad [28]$$

In Verbindung von Gl. [25] mit [26] bzw. [27] ergibt das

$$c^*_w = \pi \cdot \Phi\sigma/6\,Z_\eta = 0{,}512/Z_\eta \qquad [29]$$

(Debye, Bueche)

$$c^*_w = \sqrt{6\pi^3} \cdot xF(x)/9\,Z_\eta = 0{,}257/Z_\eta \qquad [30]$$

(Kirkwood, Riseman)

Bei der Annahme, daß jedem Knäuelmolekül statt des würfelförmigen Raumes [24] nur ein kugelförmiger Raum

$$V_K = \frac{4}{3}\pi\,r^3 \qquad [31]$$

zur Verfügung steht, erhöht sich die in den Gl. [29] und [30] angegebene Konzentration um den Faktor $6/\pi$. Im übrigen sieht man, daß nach Debye und Bueche fast genau die doppelte Konzentration erhalten wird.

Zur Prüfung, ob die durch die Funktionen [29] und [30] angegebenen Konzentrationen mit den Konzentrationen c^* (Gl. [23]) identisch sind, benutzten wir eine Darstellung $Z_\eta = f(c)$ für verschiedene Zeiten (Abb. 20). Man hätte auch Z_η in [29] oder

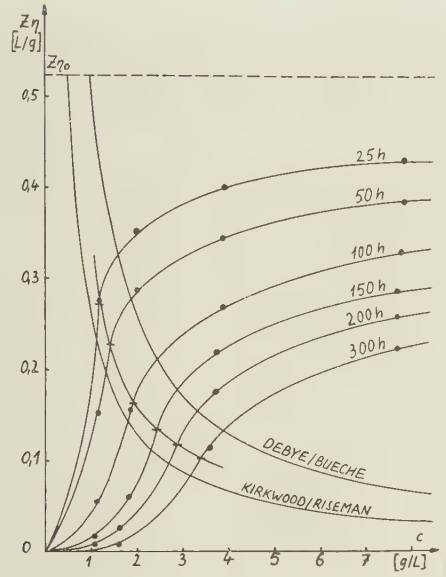


Abb. 20. Isochronen $Z_\eta = f(c)$ und ihre Wendepunktskurven $Z_\eta = f\left(\frac{1}{c^*}\right)$. (Daten aus Abb. 17)

[30] nach [1] ersetzen können, doch unterließen wir das wegen des längeren und ungenaueren Rechenweges. Aus Abb. 20 sieht man, daß die experimentellen Wendepunkte von den beiden hydrodynamischen Funktionen eingeschlossen werden. Die Verbindungslinie der Wendepunkte läuft den genannten Funktionen fast parallel und liegt wesentlich näher an der Kurve nach Gl. [30]. Die noch vorhandene Abweichung mag auf unserer Vorstellung über das Knäuelvolum bei c^* (Würfelmodell), zum anderen aber auch in der Kirkwoodschen Theorie an sich beruhen. Wesentlich scheint uns, daß die hydrodynamischen Theorien die gleiche Proportionalität zwischen Z_η bzw. P_w und $\frac{1}{c}$ in dem gleichen Bereich liefern, wie wir sie aus den Experimenten erhielten, und damit dürfte gezeigt sein, daß das Maximum der Abbaugeschwindigkeit tatsächlich beim Beginn der freien Beweglichkeit der Molekülknäuel auftritt.

52. Der Polymerisationsgrad

Die Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit vom Polymerisationsgrad wird für unseren Abbau im Prinzip ebenso gefunden wie für den Ultraschallabbau (24, 25). Auch beim mechanischen Abbau durch Stoß zwischen festen Stoffen ist die Abbaugeschwindigkeit dem Polymerisationsgrad direkt proportional. Um das zu illustrieren, haben wir in den Abb. 23 und 24 die aus den Abb. 21 und 22 graphisch ermittelten Abbaugeschwindigkeiten gegen den Polymerisationsgrad aufgetragen. Bemerkenswert daran ist, daß kein Unterschied zwischen den Anfangsgeschwindigkeiten (schwarz ausgefüllte Zeichen) und den Geschwindigkeiten während des Abbaus besteht. Das bedeutet, daß die Kurven der Abb. 21 und 22 durch Parallelverschiebung in Richtung der Abszisse zur Deckung gebracht werden können. Das aber heißt: Abbauprodukt und ein frisches Ausgangsprodukt vom gleichen Polymerisationsgrad verhalten sich beim weiteren Abbau identisch und man darf schließen, daß die Verteilungsfunktion in ihrer Breite und Höhe während des Abbaus nicht oder kaum geändert wird. Somit ist eine statistisch-kinetische Auswertung (27) bei PMME nicht unbedingt erforderlich. Die von uns zur Veranschaulichung aus Z_η berechneten Polymerisationsgrade P_w können also zumindest näherungsweise zur Ermittlung der Zahl der gesprengten Bindungen (s) benutzt werden, wie wir das in einem Fall (Teil I, Gl. [21]) bereits getan haben.

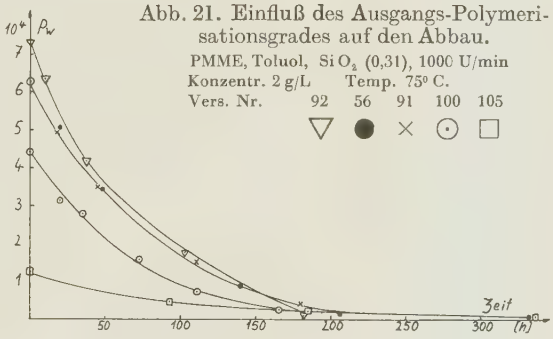


Abb. 21. Einfluß des Ausgangs-Polymerisationsgrades auf den Abbau.
PMME, Toluol, SiO_2 (0,31), 1000 U/min
Konzentr. 2 g/L Temp. 75° C.
Vers. Nr. 92 56 91 100 105

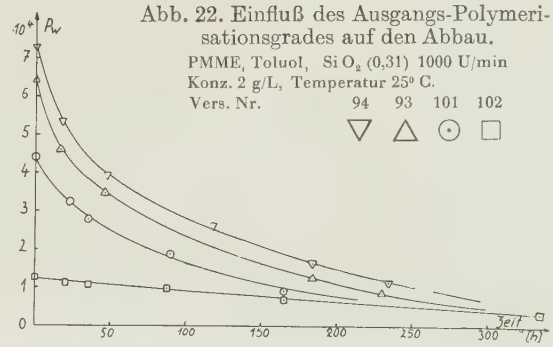


Abb. 22. Einfluß des Ausgangs-Polymerisationsgrades auf den Abbau.
PMME, Toluol, SiO_2 (0,31) 1000 U/min
Konz. 2 g/L, Temperatur 25° C.
Vers. Nr. 94 93 101 102

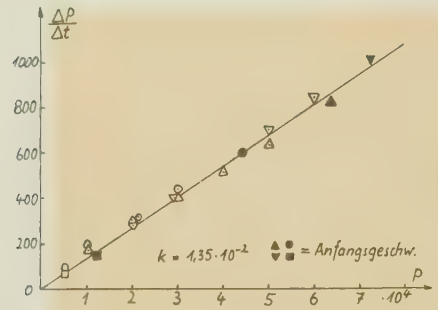


Abb. 23. Abbaugeschwindigkeiten bei 75 °C. (Daten nach Abb. 21)

Wie Abb. 23 zeigt, ist die effektive Abbaugeschwindigkeit bei 75° C dem Polymerisationsgrad direkt proportional, kann also wiedergegeben werden durch

$$-\frac{dP}{dt} = k \cdot P \qquad [32a]$$

Das weist darauf hin, daß bei einem Abbau nicht zugleich auch ein Aufbau stattfindet. Bei 25° C liegen die Verhältnisse etwas komplizierter. Für Polymerisationsgrade bis etwa 40000 gilt ebenfalls ein Ansatz der Form (32a), jedoch mit anderer Konstante, für Polymerisationsgrade über 40000 gilt ein Ansatz der Form

$$-\frac{dP}{dt} = k_2 (P - P_e) \qquad [32b]$$

Zur Deutung dieses merkwürdigen Verhaltens muß man einen zusätzlichen Abbaueffekt bei 25° C für die höheren Polymerisationsgrade annehmen. Eine Zerlegung in diesem Sinne wurde in Abb. 24 vorgenommen. Auf die mögliche Ursache dieses zusätzlichen Effektes kommen wir unter 531. noch zurück.

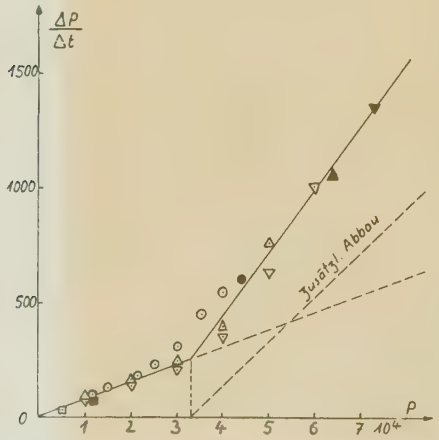


Abb. 24. Abbaugeschwindigkeiten bei 25 °C. (Daten nach Abb. 22)

53. Die Temperatur

Für den Bereich, in dem die Beziehung [32a] für die Abbaugeschwindigkeit gilt, kann man mit Hilfe der Gleichung von Arrhenius Aktivierungswärmen aus der Temperaturabhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit berechnen. Wir gingen dazu aus von der Beziehung

$$\ln k = \ln k_m - A/RT \qquad [33]$$

Für die Wertepaare k', T' und k'', T'' ergibt sich daraus

$$A = \frac{R \cdot T' \cdot T''}{(T' - T'')} \cdot \ln \frac{k'}{k''} \qquad [34]$$

und für $T'' = 348°$ K und $T'' = 298°$ K

$$A = 9{,}56 \cdot \lg \frac{k'}{k''} \ [cal] \qquad [35]$$

Die Geschwindigkeitskonstanten k' und k'' wurden für das Polymerisat vom Polymerisationsgrad $P_o = 12400$ aus einer Darstellung von lg P_w gegen die Versuchszeit (t) ermittelt (Abb. 27) während für die höheren Polymerisationsgrade nicht die Abb. 27, sondern wegen der größeren Genauigkeit die Anstiege der Geraden in den Abb. 23 und 24 benutzt wurden. In Tabelle 3 sind die Zahlenwerte sowie die daraus berechneten Aktivierungswärmen angegeben. Es sind sehr kleine Werte (2 bis 4 kcal/mol Bindungen) gegenüber den sonst zur Lösung von Hauptvalenzen erforderlichen Aktivierungsenergien (18 bis 30 kcal (12,26) Es kommt daher nur eine Lockerung von Nebenvalenzen in Betracht. Diese erfolgt ganz sicher; denn nach H. Benoit (zitiert bei E. D. Kunst (28) S. 37) vermindert sich das Knäuelvolum beim Erwärmen unter teilweisem Abbau der Solvathülle und zwar beim Erwärmen von 25 auf 75 °C um etwa 12% mit einer Aktivierungswärme von 4,5 kcal. Verminderung des Knäuelvolumens bedeutet aber bei Konzentrationen $> c^*$ eine Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit infolge schnellerer Diffusion der Kettenbruchstücke (s. oben). Der Effekt ist der gleiche wie der einer Verdünnung in Richtung auf c^*.

531. Der zusätzliche Abbau bei 25 ° C

Als Ursache des oben genannten zusätzlichen Abbaus kommt nach sorgfältiger Beobachtung eine elektrostatische Aufladung, welche zu einer verstärkten Attraktion zwischen den Adsorbenskörnern führt, in Frage. Man beobachtet diese in stärkerem Maße nur bei höheren Polymerisations-

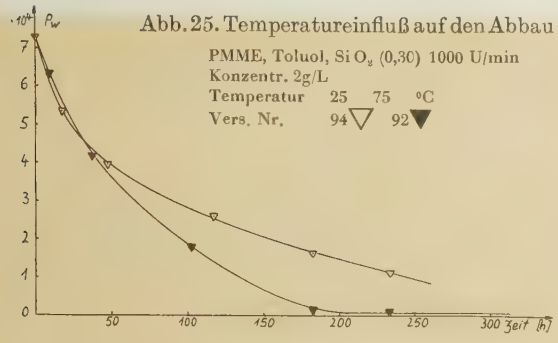


Abb. 25. Temperatureinfluß auf den Abbau
PMME, Toluol, SiO_2 (0,30) 1000 U/min
Konzentr. 2g/L
Temperatur 25 75 °C
Vers. Nr. 94▽ 92▼

graden und tieferer Temperatur (25° C). Die elektrostatische Aufladung kann man recht gut sichtbar machen, wenn man die Lösung des Polymeren (PMME) nach Zusatz des Quarzsandes kurz (1 min) aufrührt und dann den Rührer abstellt. Es bilden sich dann momentan Bäume und Ketten aus, die zum Teil auf dem Boden aufstehen, zum Teil aber auch frei in der Lösung schweben. Erst im Verlaufe von 5 Minuten zerfallen die Gebilde nach und nach (s. Abb. 26). Rührt man nun erneut auf, so wiederholt sich das Spiel.

Eine wie die eben beschriebene Ausbildung von Ketten aus einzelnen Teilchen kann nur eintreten, wenn die Teilchen polarisiert sind, d. h. räumlich voneinander getrennte Ladungen verschiedenen Vorzeichens besitzen. Das ist nach dem, was man über das Auftreten von Piezoelektrizität weiß, auch durchaus wahrscheinlich. Merkwürdig ist, daß die Erscheinung in Lösungen von Polystyrol nicht auftritt. Polystyrol wird allerdings unter statischen Bedingungen kaum oder gar nicht adsorbiert. Zu erklären ist dagegen, daß der Effekt bei Zugabe geringster Mengen (ein Tropfen auf 10 ml) Methanol sofort verschwindet; die Körner sedimentieren dann fast momentan. Von einem geriebenen Hartgummistab werden die polarisierten

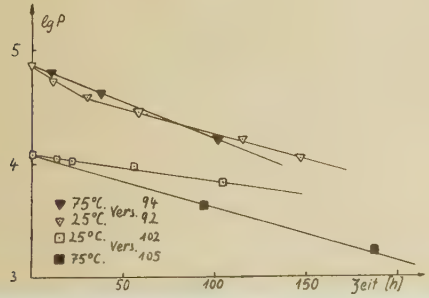


Abb. 27. PMME, Toluol, SiO_2

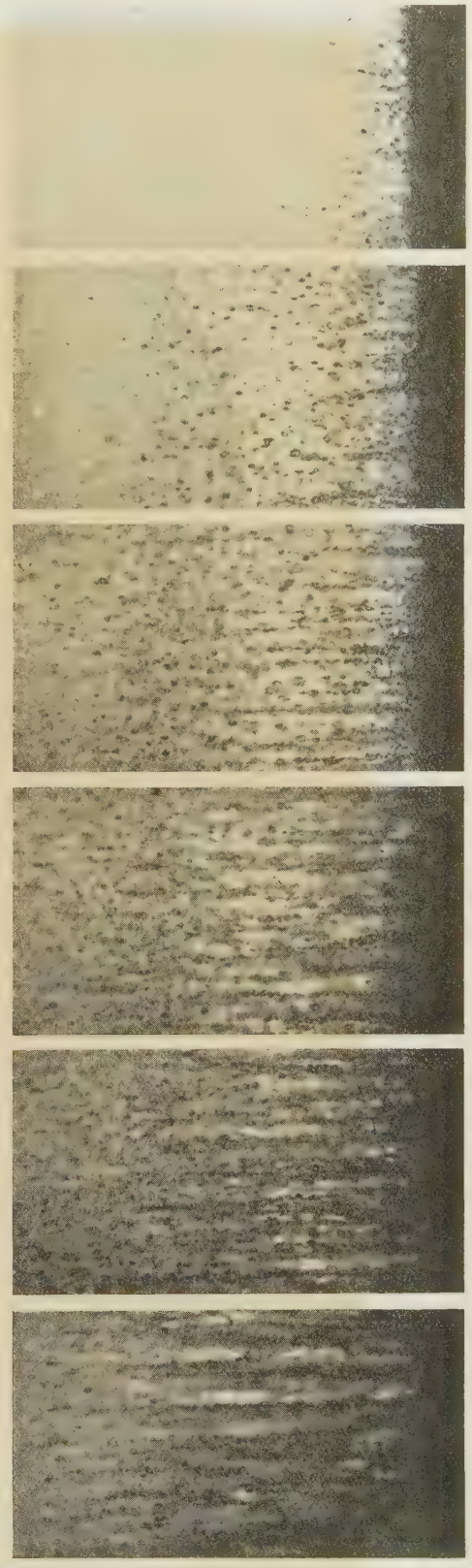


Abb. 26

Körner zum Teil abgestoßen, zum Teil angezogen. — Eine nähere Untersuchung dieses ganzen Komplexes soll später noch durchgeführt werden.

54. Andere Polymere

Unter den bisher genannten Bedingungen beobachtet man bei allen von uns untersuchten Polymerisaten einen deutlichen Abbau, jedoch erfolgt er durchaus nicht überall in genau derselben Weise, wie man z. B. aus den folgenden Untersuchungen des Systems Polystyrol/Toluol mit Quarzsand oder Aluminiumgrieß ersieht.

Bei Versuchen im Rührkolben wird Polystyrol anfangs zwar sehr rasch, später jedoch wesentlich langsamer als PMME abgebaut. Auch bei Ausdehnung auf sehr lange Zeiten (1100 bzw. 2700 Stunden) gelingt es nicht oder gerade den Polymerisationsgrad 1000 zu unterschreiten, was unter vergleichbaren Bedingungen bei PMME schon nach 350 (75 ° C) bzw. 500 Stunden (25 ° C) der Fall ist. (s. Abb. 28 und 29 im Vergl. mit Abb. 21 und 22). Auch Versuche mit der Schüttelmaschine zeigen das gleiche Ergebnis (Abb. 30, 31, 32).

Schon bei direkter Betrachtung der in den gen. Abbildungen wiedergegebenen Versuche erkennt man, daß es sich nicht

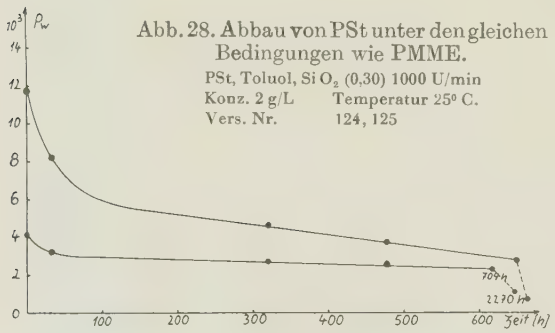


Abb. 28. Abbau von PSt unter den gleichen Bedingungen wie PMME.
PSt, Toluol, SiO_2 (0,30) 1000 U/min
Konz. 2 g/L Temperatur 25° C.
Vers. Nr. 124, 125

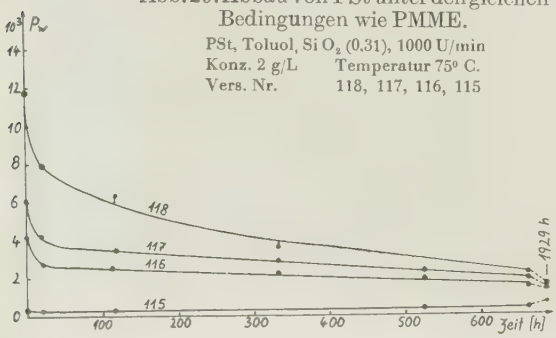


Abb. 29. Abbau von PSt unter den gleichen Bedingungen wie PMME.
PSt, Toluol, SiO_2 (0,31), 1000 U/min
Konz. 2 g/L Temperatur 75° C.
Vers. Nr. 118, 117, 116, 115

Abb. 30. Abbau von PSt durch Schütteln mit SiO_2
Toluol, SiO_2 (0,30), 32 U/min
Konz. 2 g/L Temperatur 50° C.
Ads. M./Lös. Vol. 10/10 g/ml
Vers. Nr. 561 bis 565

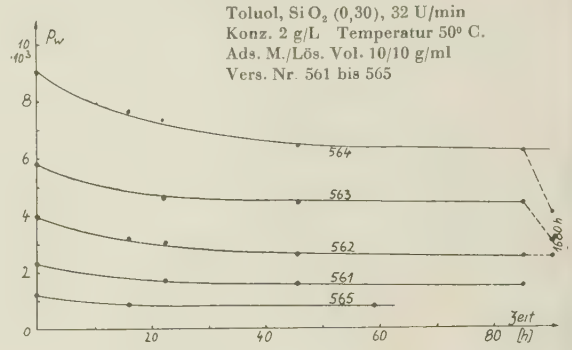


Abb. 31. Abbau von PSt durch Schütteln mit Al-Grieß.
Toluol, Al (0,41), 32 U/min. 50° C.
Konz. 2 g/L. Ads. M/Lös.Vol. 10/10 g/ml
Vers. Nr. 541 bis 545

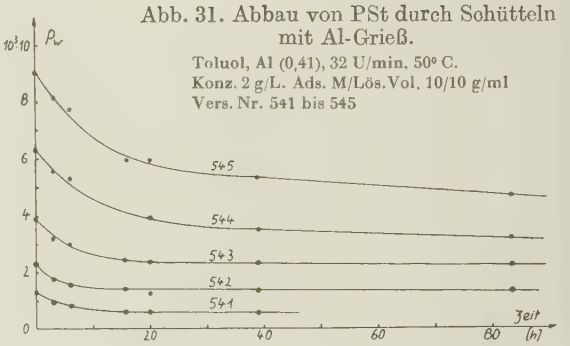
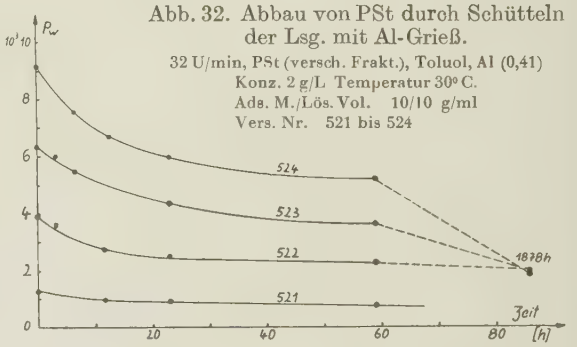


Abb. 32. Abbau von PSt durch Schütteln der Lsg. mit Al-Grieß.
32 U/min, PSt (versch. Frakt.), Toluol, Al (0,41)
Konz. 2 g/L Temperatur 30° C.
Ads. M./Lös. Vol. 10/10 g/ml
Vers. Nr. 521 bis 524



um Kurven handelt, die sich evtl. durch eine Parallelverschiebung in Abzissenrichtung zur Deckung bringen lassen, wie das bei PMME der Fall war. Die Kurven bestehen aus einem stark gekrümmten und einem daran anschließenden über die 50 bis 100-fache Versuchszeit sich erstreckenden fast linearen Teil.

Der gleiche Tatbestand folgt noch etwas deutlicher aus Darstellungen von der Art der Abb. 33, in der die Anstiege der Abbaukurven aus der Abb. 30 gegen den Polymerisationsgrad aufgetragen sind. Dem Umstand, daß die Kurven in den Abb. 28

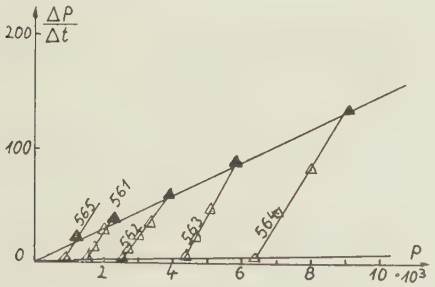


Abb. 33

bis 32 sich nicht mehr zur Deckung bringen lassen, entspricht hier, daß die Anstiege jeder der gen. Kurven auf einer gesonderten Geraden liegen. Diese einander parallelen Geraden entsprechen den Anstiegen im gekrümmten Teil der gen. Kurven und schneiden die Abszisse bei einem Polymerisationsgrad, den wir mit P_e' bezeichnen wollen. Verbindet man die zu den Ausgangspolymerisationsgraden gehörenden Anstiege (= Abbaugeschwindigkeiten) miteinander, so erhält man hinreichend genau eine durch den Nullpunkt laufende Gerade. Bezüglich der Anfangs-Abbaugeschwindigkeiten herrscht also Übereinstimmung mit PMME.

Streng genommen laufen die oben genannten Geraden nicht auf einen Abzissenschnittpunkt P_e' zu, sondern sie münden in eine mit geringem Anstieg gegen die Abzisse verlaufende Gerade, die dem langen gestreckten Teil der Abbaukurven entspricht. Diese Geraden laufen nicht dem Nullpunkt, sondern einem Polymerisationsgrad von etwa 2000 in den Schüttelversuchen (Abb. 30, 32, 34) und von etwa 1000 in den Rührversuchen (Abb. 28, 29) zu. Das sind offenbar unter den waltenden Bedingungen die Werte eines stationären oder auch echten Gleichgewichts, zwischen Abbau und Aufbau. In der Tat wird dieses „Gleichgewicht" offenbar auch von der Gegenseite, d. h. von kleineren Polymerisationsgraden her angestrebt (Abb. 29, Vers. 115).

In der gleichen Weise wie bei PMME können wir auch bei Polystyrol aus den Abbaugeschwindigkeiten bei zwei Tempe-

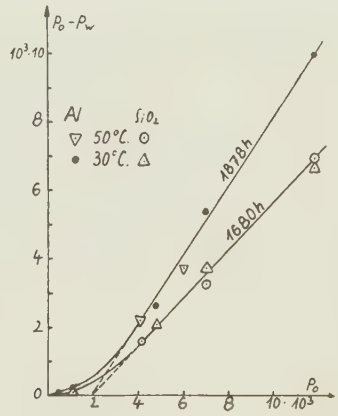


Abb. 34. PSt, Toluol, SiO_2 (Vers. 109)

raturen Aktivierungswärmen berechnen. Die Ergebnisse sind zum Teil in Tabelle 3 mitangegeben und liegen in der gleichen Größenordnung wie bei PMME.

Zur rein phänomenologischen Beschreibung des Abbaus von Polystyrol kann man die in Abb. 35 angegebenen Geschwindigkeitsansätze benutzen. Für den gesamten Abbau ergibt sich dann ein Zeitgesetz der Form

$$\ln \frac{P - k_4}{P_0 - k_4} = -(k_2 + k_3) \cdot t \qquad [36]$$

mit

$$k_4 = (k_2 P_e'' + k_3 P_e)/(k_2 + k_3)$$

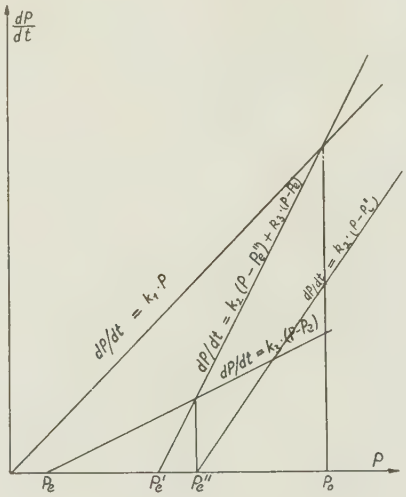


Abb. 35

Tabelle 3

Polymeres	P_0	k′	k″	lg k′/k″	A [cal]
PMME	12 400	$0{,}46 \cdot 10^{-2}$	$0{,}16 \cdot 10^{-2}$	0,458	4 380
PMME	44 000	$1{,}35 \cdot 10^{-2}$	$0{,}75 \cdot 10^{-2}$	0,255	2 440
PSt	6 000	$1{,}34 \cdot 10^{-1}$	$0{,}60 \cdot 10^{-1}$	0,349	3 420
PSt	3 000	$0{,}85 \cdot 10^{-1}$	$0{,}36 \cdot 10^{-1}$	0,374	3 560

Zum Schluß dieses Kapitels fügen wir noch ohne Kommentar einige Abbaukurven bzw. Meßpunkte, die mit unfraktioniertem Polystyrol ($P_o = 5760$), unfraktioniertem Polyvinylalkohol in Wasser ($P_o = 1000$) bei Versuchen im Rührkolben (1000 U/min) und einige Meßpunkte von Schüttelversuchen (32 min^{-1}), die mit Polyisobutylenfraktionen erhalten wurden (Abb. 36). Polystyrol und Polyisobutylen waren dabei in Toluol gelöst.

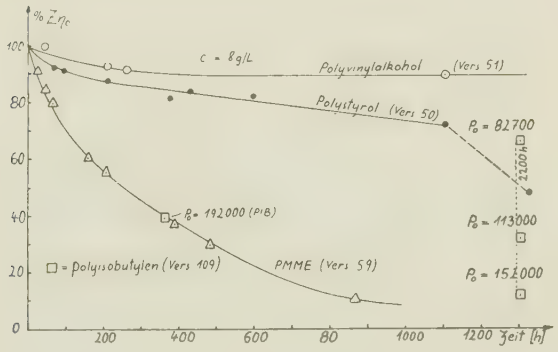


Abb. 36. Abbau versch. Polymerer
c = 8g/L

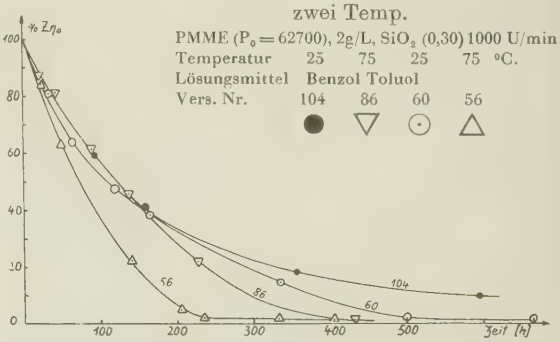
55. Das Lösungsmittel

Wie man von anderen Abbauversuchen in Lösung weiß (29, 30, 31), kommt dem Lösungsmittel eine ziemliche Bedeutung zu, da es sich in verschiedenster Weise direkt oder indirekt am Abbauvorgang beteiligen kann. Regeln darüber, wie sich ein Lösungsmittel verhalten wird, kennt man nicht. Man weiß lediglich mit Bestimmtheit, daß es kein indifferentes bzw. passives Lösungsmittel gibt. Ob ein Lösungsmittel sich direkt chemisch am Abbau beteiligt, merkt man zumeist am Auftreten von Reaktionsprodukten. Von Einfluß auf ein physikalisches Abbauphänomen kann aber auch die rein physikalische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff sein, die sich in der Ausbildung einer Solvathülle und bei Makromolekeln damit auch in der Stärke der Knäuelung der Kettenmolekel äußern kann. Wie wir oben zeigen konnten, nimmt mit fallendem Knäuelvolum aber die Abbaugeschwindigkeit zu. Lösungsmittel, in denen das Knäuelvolum klein ist, sind im allgemeinen „schlechte" Lösungsmittel. Es würde also folgen, daß der Abbau in schlechten Lösungsmitteln rascher, in guten Lösungsmitteln langsamer stattfände.

Zur Kennzeichnung der „Güte" von Lösungsmitteln benutzt man die verschiedensten Kennzahlen (32), von denen für uns am einfachsten die Viskositätszahl $Z_\eta = \lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$ zu erhalten war. Nach Daoust und Rinfret (33) gilt speziell für PMME: Je höher Z_η, desto besser das Lösungsmittel. Diese Definition lag uns auch noch aus dem Grunde recht nahe, als sie wegen des Zusammenhanges von Z_η mit dem Knäuelradius (Gl. [26], [27]) und c^* (Gl. [29], [30]) ein Maß für das Knäuelvolum und damit für die Beweglichkeit der abgetrennten Kettenteile durch die Lücken zwischen den Knäueln ist. Es müßte somit in einem Lösungsmittel von geringem Z_η (schlechtes Lösungsm.) der Abbau schneller erfolgen als in einem Lösungsmittel von hohem Z_η (gutes Lösungsm.).

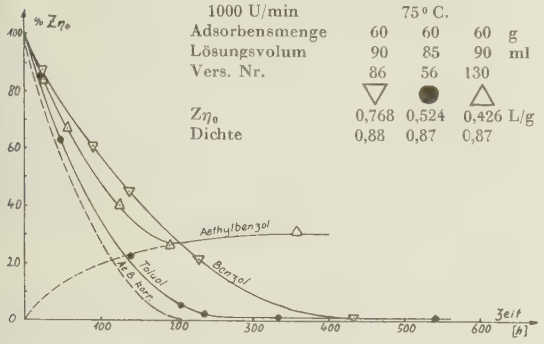
Daß das tatsächlich der Fall ist, zeigen unsere Versuche mit den Homologen Benzol und Toluol (Abb. 37). In Benzol ($Z_\eta = 0{,}768$) erfolgt der Abbau wesentlich langsamer als in Toluol ($Z_\eta = 0{,}524$). Die Temperaturabhängigkeit ist jedoch etwa die gleiche wie bei Toluollösungen und es ließen sich Aktivierungswärmen von der gleichen Größenordnung finden wie dort.

Abb. 37. Abbau in Benzol und Toluol bei zwei Temp.



Von Interesse war es nun, ein weiteres Benzolhomologon, das Äthylbenzol als Lösungsmittel heranzuziehen, da man nach den Z_η-Werten darin ein noch schlechteres Lösungsmittel für PMME vermuten konnte. Wie man jedoch an Hand der Abb. 38 feststellt, liegt die Abbaukurve (Vers. 130) zwischen der von Benzol und Toluol. Sie biegt vor allem nach einiger Zeit relativ schroff auf einen „Grenzwert" bei etwa 30 % von Z_{η_0} um. Dieses merkwürdige Verhalten fand jedoch bald seine Erklärung, da zur gleichen Zeit Versuche mit einem Polystyrol von etwa 1/56 der Kettenlänge des PMME angestellt wurden. Die Lösung

Abb. 38. Abbau in Benzol, Toluol und Aethylbenzol.



Äthylbenzol (B.A.S.F.) zweimal destilliert wurde undeinen fast konstantenSiedepunkt von 136,1° C zeigte. Es mußte also angenommen werden, daß das Äthylbenzol ebenso wie Toluol (Näheres (5) S. 26) im Verlaufe einer Nebenreaktion durch Luft oxydiert wurde, und zwar würde man anzunehmen haben, daß diese Oxydation über Styrol als Zwischenstufe verläuft. Das Styrol wird dann durch die in der Lösung beim Abbau stets entstehenden Radikale aktiviert und polymerisiert schließlich zu einer unter den waltenden Bedingungen gerade noch beständigen Kettenlänge:

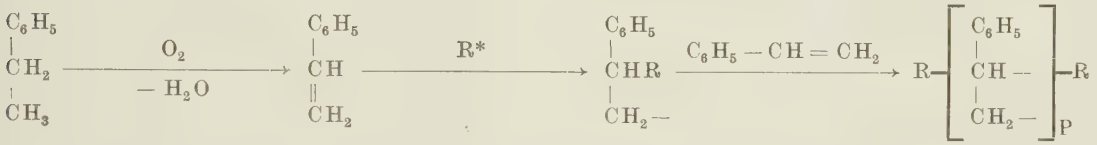
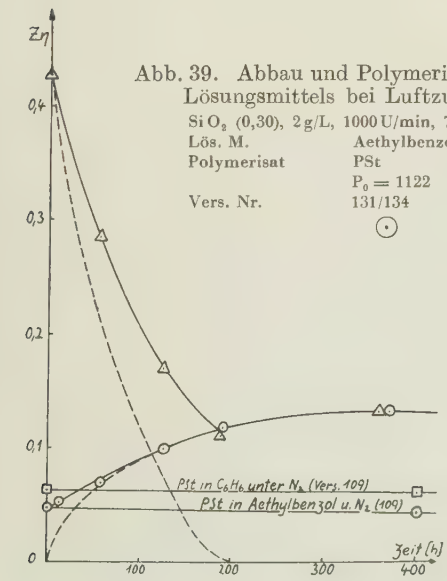


Tabelle 4

Vers. Nr.	Polymeres	Lösungsmittel	Temp. °C	$Z_{\eta\,(oh)}$	$Z_{\eta\,(1680\,h)}$	$P_{(1680\,h)}$
109,26	[Polystyrol	C_6H_6	50	0,0606	0,0592	1097
109,12	Frakt. 123	$C_6H_5-CH_3$	50	0,0540	0,0492	1040
109,27	$P_0 = 1122$]	$C_6H_5-CH_2-CH_3$	50	0,0490	0,0445	1020

dieses Polystyrols in Äthylbenzol zeigte nämlich keine Abnahme der Viskosität, sondern eine auf etwa den gleichen „Grenzwert" hinweisende Zunahme (Abb. 39). Es lag daher die Vermutung nahe, daß das Lösungsmittel polymerisieren oder polymerisierbare Anteile enthalten würde. Letzteres war sehr unwahrscheinlich, da das

Abb. 39. Abbau und Polymerisation des Lösungsmittels bei Luftzutritt.


SiO_2 (0,30), 2g/L, 1000 U/min, 75° C.
Lös. M. Aethylbenzol
Polymerisat PSt PMME
$P_0 = 1122$ 62700
Vers. Nr. 131/134 130
$Z\eta$
PSt in C_6H_6 unter N_2 (Vers. 109)
PSt in Aethylbenzol u. N_2 (109)
Zeit [h]

Wie recht wir mit dieser Formulierung haben, beweist auch die obenstehende Tabelle 4, in der drei Schüttelversuche mit dem gleichen niedermolekularen Polystyrol (von 1/56 der Kettenlänge des PMME) in den drei homologen Lösungsmitteln Benzol, Toluol und Äthylbenzol wiedergegeben sind.

Die Lösungen befanden sich dabei in Stickstoffatmosphäre wie es bei allen Schüttelversuchen der Fall war. Aus den Daten der Tabelle 4, von denen zwei Wertepaare in Abb. 39 miteingezeichnet sind, sieht man, daß bei Ausschluß von Sauerstoff keine Polymerisation des Äthylbenzols eintritt, sondern in allen Fällen tritt der für diesen kleinen Polymerisationsgrad bei Polystyrol zu erwartende Abbau ein. Die Stärke des Abbaus entspricht dabei der Reihenfolge der Z_η-Werte.

Betrachtet man unter diesen Aspekten die Kurve des Vers. 130 in Abb. 38, so kann man sie zwanglos als eine Überlagerung der durch Lösungsmitteloxydation verursachten Polymerisation und des Abbaus des sehr hochpolymeren PMME ($P_0 = 62\,700$) deuten. Subtrahiert man die unter Verwendung der Daten der Abb. 39 extrapolierten Werte der „Polymerisationskurve" von der beobachteten Kurve 130, so erhält man die deutlich unter den ande-

ren liegende gestrichelte Kurve 130a. — Es gilt also sowohl für Polystyrol wie für PMME in den drei gen. Lösungsmitteln die Regel, daß der Abbau umso rascher erfolgt, je niedriger Z_η (je schlechter das Lösungsm.) der Ausgangslösungen war.

Diese Feststellung muß jedoch in Bezug auf den Abbau durch Stoß zweier Körner noch etwas eingeschränkt werden. Sie gilt dann nämlich nur für Lösungen gleicher Dichte. Das geht aus dem Versuch in Cyclohexanon (Abb. 41) hervor. Obwohl

Abb. 40. Abbau in versch. Lösungsmitteln PMME ($P_0 = 62700$), 2g/L, SiO_2 (0,30)

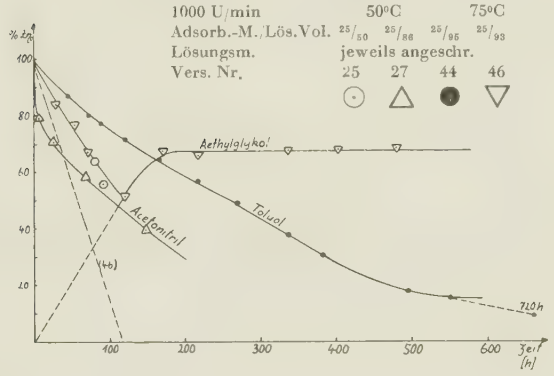
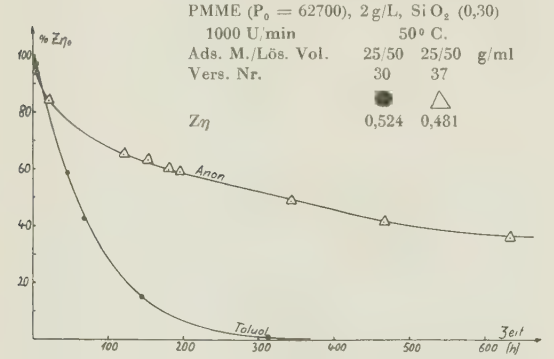


Abb. 41. Abbau in Cyclohexanon und Toluol. PMME ($P_0 = 62700$), 2 g/L, SiO_2 (0,30)



Anon ($Z_\eta = 0{,}48$) ein schlechteres Lösungsmittel ist als Toluol ($Z_\eta = 0{,}52$), erfolgt der Abbau in Toluol wesentlich rascher. Nach dem unter 34. (Teil I) Gesagten kann das nur durch den Dichteunterschied ($\varrho_{Toluol} = 0{,}872$; $\varrho_{Anon} = 0{,}95$) bedingt sein, da ja der Reibungswiderstand, den ein Adsorbenskorn erfährt (Gl. [7], Teil I), proportional der Dichte ist. Die kinetische Energie des Kornes und damit die Zahl der lösbaren Bindungen ist aber nach Gl. [19], Teil I proportional $e^{-\varrho}$. Aus der genannten Beziehung folgt also unmittelbar, daß der Abbau in Lösungsmitteln größerer Dichte langsamer erfolgen muß als in Lösungsmitteln kleinerer Dichte.

Analog liegen auch die Verhältnisse in Acetonitril ($\varrho = 0{,}78$). Die Dichte ist hier kleiner als bei Toluol, obendrein aber ist Acetonitril auch ein wesentlich schlechteres Lösungsmittel ($Z_\eta = 0{,}123$), so daß man insgesamt einen wesentlich schnelleren Abfall des Polymerisationsgrades beobachtet als bei dem Versuch unter gleichen Bedingungen in Toluol (Abb. 40).

Die in Abb. 40 mitgezeichnete Kurve für den Abbau in Glykol-mono-äthyläther ($CH_2OH - CH_2OC_2H_5$) ist offenbar ein Analogon zu dem Fall des Äthylbenzols (s. oben). Man beobachtet auch hier einen anfangs sehr raschen Abbau, der aber dem Z_η-Wert (=0,0815) zufolge noch rascher ausfallen müßte. Das rührt jedoch daher, daß sich auch hier dem Abbau ein Polymerisationsvorgang überlagert. Führt man eine Zerlegung wie in Abb. 38 bei Äthylbenzol durch, so erhält man als Abbaukurve die in Abb. 40 eingezeichnete sehr steile gestrichelte Gerade (46).

Zu dem beobachteten Polymerisationsvorgang in Äthylglykol ist noch zu sagen, daß man ihn nicht nur an dem Wiederansteigen der Viskosität und Anklingen an einen „Grenzwert" erkennt, sondern, daß auch der Brechungsindex der Lösung langsam zunimmt, wie man bei interferometrischer Untersuchung der Lösung zu verschiedenen Versuchszeiten feststellen kann. Bei längeren Versuchszeiten trübt sich die Lösung und es scheidet sich weißes festes Polymerisat aus.

Zusammenfassung

Im Teil I der vorliegenden Arbeit erkannten wir den mechanischen Stoß von Partikeln eines körnigen festen Stoffes als Ursache des Abbaus gelöster Makromolekel. Im vorliegenden zweiten Teil gelingt es uns unter der Annahme, daß der die Abbaugeschwindigkeit in Lösungen bestimmende Vorgang die Diffusionsgeschwindigkeit der abgetrennten Molekelbruchstücke ist, die Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von verschiedenen Variablen zu klären. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Bruchstücke wird nämlich bestimmt durch die Zahl und Größe der Zwischenräume zwischen den Molekelknäueln. Diese Zwischenräume sind für ein gegebenes Polymerisat bei jeweils konstanten anderen Variablen durch die Konzentration, die Temperatur oder die „Güte" des Lösungsmittels bestimmt. Die Zunahme der Abbaugeschwindigkeit mit fallender Konzentration, steigender Temperatur und abnehmender Güte des Lösungsmittels konnten auf dieser Basis richtig gedeutet werden.

Wenn aber die eben genannten Zwischenräume zu groß werden, so ergibt sich, da mit steigender Verdünnung der Lösung die Wahrscheinlichkeit erfolgreicher Spaltungen geringer wird, eine Abnahme der Abbauge-

schwindigkeit. Daher tritt bei einer mit fallendem Polymerisationsgrad steigenden Konzentration (c^*) ein Maximum der Abbaugeschwindigkeit auf. Wie mit Hilfe der heute geläufigen hydrodynamischen Viskositätstheorien gezeigt werden konnte, fangen die Einzelmolekel im Bereich von c^* gerade an, sich frei zu bewegen.

Mit fallendem Polymerisationsgrad nimmt die Abbaugeschwindigkeit ab und zwar für PMME anders als für Polystyrol. Orientierende Versuche mit Polyisobutylen und Polyvinylalkohol zeigten, daß auch diese Polymeren unter unseren Versuchsbindungen abgebaut werden.

Dem Wirtschaftsverband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) dankt der eine von uns (F.S.) für die Gewährung eines Stipendiums und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung einer Mikrowaage.

Literatur

5) Sonntag, F., Diss. (Aachen 1953).
17) Schmid, G. und Mitarb. Z. f. Elektrochem. **45**, 659 (1939); **49**, 325 (1943); **53**, 28 (1949); Physikal. Z. **41**, 326 (1940); Kunststoff-Techn. Kunststoff-Anw. **13**, 65 (1943).
18) Jellinek, H.H.G. und G. White, J. polym. Sci. **7**, 33 (1951).
19) Weißler, A., J. Appl. Phys. **21**, 171 (1950).
20) Schmid, G., G. Paret, und H. Pfleiderer, Kolloid-Z. **124**, 150 (1951).
21) Debye, P. und A. M. Bueche, J. chem. Phys. **16**, 573 (1948).
22) Kirkwood, J. G. und J. Riseman, J. chem. Phys. **16**, 565 (1948).
23) Schulz, G. V. und G. Meyerhoff, Z. Elektrochem. **56**, 904 (1952).
24) Schmid, G., Z. phys. Chemie A **186**, 113 (1940).
25) Jellinek, H. H. G. und G. White, J. polym. Sci. **7**, 21 (1951).
26) Montgomery, D. S. und C. A. Winkler, Canad. J. Res. B. **28**, 416 (1950).
27) Kuhn, W. Ber. **63**, 1503 (1930); I. Sakurada, S. Okamura, Z. phys. Chemie A **187**, 289 (1940); R. Simha, J. appl. Phys. **12**, 569 (1941); H. H. G. Jellinek, G. White, J. polym. Sci. **6**, 745 (1951).
28) Kunst, E. D., Diss. (Groningen 1950).
29) Montgomery, D. S. und C. A. Winkler, Canad. J. Res. B **28**, 429 (1950).
30) Kendall, C. E., Ind. Eng. Chem. **43**, 452 (1951).
31) Jellinek, H. H. G. und L. B. Spencer, J. polym. Sci. 8, 573 (1952).
32) Schulz, G. V., Angew. Chemie **64**, 553 (1952).
33) Daoust, H. und M. Rinfret, J. Colloid-Sci. **7**, 11 (1952).

Zur Bestimmung der Oberflächengröße feiner Pulver

Von Erhard Landt (Berlin)

(Eingegangen am 23. November 1953; endgültige Fassung am 3. Dezember 1953)

Wird ein gut entgastes Pulver von einer es nicht lösenden Flüssigkeit im Überschuß bei der Temperatur T isotherm völlig benetzt, so wird eine Wärmemenge, die Benetzungswärme B_o, an die Umgebung abgegeben, die sich pro g (Oberfläche = Fcm²) zu

$$B_o = F\left\{(\sigma_o - \sigma_{12}) - T\left(\frac{\partial\,(\sigma_o - \sigma_{12})}{\partial\,T}\right)_P\right\} = F\,b_o \quad [1]$$

ergibt, wo $\sigma_0 - T\,\frac{\partial\,\sigma_o}{\partial\,T}$ bezw. $\sigma_{12} - T\,\frac{\partial\,\sigma_{12}}{\partial\,T}$ die totale Oberflächenenergie/Vakuum bzw. totale Grenzflächenenergie/Flüssigkeit pro cm² bedeuten. Bei kristallinen Pulvern sind diese Werte als Mittelwerte über sämtliche Kristallflächen aufzufassen. Das Pulver soll als nichtporös vorausgesetzt werden. Die Beziehung [1] erlaubt, die spezifische Oberflächengröße zu bestimmen, wenn die Haftspannung $\sigma_0 - \sigma_{12}$ und ihr Temperaturkoeffizient bekannt sind. Für die Messung der ersteren haben Bartell und Osterhof (1) ein Verfahren entwickelt, mit dem in Wirklichkeit jedoch diese Größe nicht gemessen werden kann (2). Den Temperaturkoeffizienten erhält man in erster Näherung (3) prop. dem Temperaturkoeffizienten der benetzenden Flüssigkeit, wenn unter Berücksichtigung der Beziehung $\sigma_0 - \sigma_{12} = K\sigma_2$ $(K \geq 1)$

$$\frac{\partial\,K}{\partial\,T} = \text{Null} \quad [2]$$

gesetzt wird.

Im Falle starker Porosität, wie beispielsweise bei der Aktivkohle, liefert [1] nicht die wahre Größe der Oberfläche, die in der Hauptsache eine innere ist und von Poren bis zu Moleküldimensionen herab gebildet wird, so daß zu einem gewissen Teil nicht nur der Benetzungsmechanismus fraglich ist, sondern auch die Energiewerte in [1] als nicht mehr konstant gelten können. In diesem Falle kann man die errechnete Oberfläche als die von das Kohleteilchen bildenden Graphitkriställchen deuten, die gleichwirksam oder äquivalent der wirklichen Oberfläche ist. Die mit der Näherung [2] ermittelten Werte für Aktivkohle z. B. stimmen für verschiedene Flüssigkeiten gut überein; ob damit die Methode als einwandfrei erwiesen ist, muß bezweifelt werden (4).

Ein anderer Weg, wie man von der Benetzungswärme her zu einer Bestimmung der spezifischen Oberflächengröße kommen kann, ist von Patrick und Grimm (5) aufgezeigt worden. Es ist bekannt, daß die Benetzungswärme von Aktivkohle durch einen geringen Wassergehalt erheblich herabgesetzt wird; das Gleiche gilt auch für Silicagel, für das die genannten Autoren die Rechnung durchgeführt haben. Sie nahmen an, daß ein Wassergehalt von 3—6% genügt, um die Silicageloberfläche in eine solche überzuführen, die sich wie eine normale Wasseroberfläche verhält. Beim Benetzen des wasserhaltigen Gels mit einer mit Wasser nicht mischbaren organischen Flüssigkeit verschwindet dann die angenommene Wasseroberfläche und an ihre Stelle tritt die Grenzfläche Wasser-org. Flüssigkeit, deren Energien pro cm^2 bekannt sind bzw. gemessen werden können. Beim einfachsten Fall der Benetzung mit Wasser braucht man allein die Oberflächenenergie des Wassers pro cm^2 zu kennen. Dieses Verfahren ist zweifellos nicht mehr als ein grober Versuch zur Abschätzung der Oberflächengröße, aber es ist ohne weiteres exakt zu gestalten, wenn man die Benetzungswärme eines mit dem Dampf der benetzenden Flüssigkeit beladenen Pulvers in Abhängigkeit von der Beladung untersucht. Es ist zu erwarten, daß bei hinreichender Beladung, auf alle Fälle für die beim Sättigungsdruck, die Pulveroberfläche thermodynamisch keine Unterschiede gegen die Oberfläche der normalen Flüssigkeit aufweisen wird.

Im Falle von porösen Pulvern treten bei dem letzten Verfahren naturgemäß infolge der inneren Struktur (Kapillarkondensation) Komplikationen auf; trotzdem schien es wegen des geringeren experimentellen Aufwandes interessant und lohnend, Untersuchungen in dieser Richtung mit dem System Aktivkohle — Benzol zu beginnen (6). Hierüber ist an anderer Stelle berichtet worden (7).

Dem Verfasser war entgangen, daß bereits 1944 Harkins und Jura (8) diese Methode unter Beschränkung auf nichtporöse Pulver vorgeschlagen und Präzisionsmessungen (Anatas-Wasser) durchgeführt haben. Sie wird als „absolute Methode zur Bestimmung der Oberflächengröße" bezeichnet, weil sie im Gegensatz zu anderen bekannten die Oberflächengröße direkt liefert. In experimenteller Hinsicht stellt sie zwar höchste Anforderungen, hat aber dafür den großen Vorzug, in theoretischer Hinsicht sehr einfach und völlig exakt zu sein.

Man kann sie allerdings nicht so begründen, wie es von Jura in einem zusammenfassenden Artikel (9) geschehen ist. Jura denkt sich das Pulver im Gleichgewicht mit dem Sättigungsdruck der Flüssigkeit beladen, wodurch σ_o auf σ' abnimmt. In Analogie zu [1] wird dann der Zusammenhang postuliert:

$$B' = F\left\{(\sigma' - \sigma_{12}) - T\left(\frac{\partial\,(\sigma' - \sigma_{12})}{\partial\,T}\right)_P\right\}, \qquad [3]$$

der unter Berücksichtigung von $\sigma' - \sigma_{12} = \sigma_2$ sofort zu

$$B' = F\left\{\sigma_2 - T\frac{\partial\,\sigma_2}{\partial\,T}\right\} = F\,b' \qquad [4]$$

führt, woraus F zu berechnen ist. Der Index P (auch in [1]) bedeutet, daß der Benetzungsvorgang sich bei konstantem äußeren Druck abspielen soll. Da $\frac{\partial\,(\sigma' - \sigma_{12})}{\partial\,T}$ für die gesättigte Schicht zu bilden ist, muß der Temperaturkoeffizient der freien Oberflächenenergie der benetzenden Flüssigkeit als $\frac{\partial\,\sigma_2}{\partial\,T}_{Sättigung}$ gekennzeichnet werden. Ein Index in [4] ist von Jura weggelassen.

Die Beziehung [3] folgt nicht unmittelbar aus dem Benetzungsvorgang und nimmt im Grunde genommen das Ergebnis schon vorweg; sie ist es, die eigentlich zu begründen ist.

Im folgenden sollen die bestehenden Zusammenhänge erörtert werden. Wird an einem Pulver ein Dampf adsorbiert (a Mol/cm^2), so gilt nach dem Vorschlag von Bangham (10) die Gibbssche Adsorptionsformel

$$a = -\frac{p}{R\,T}\left(\frac{\partial\,\sigma}{\partial\,p}\right)_T,$$

woraus die Erniedrigung der freien Energie $(\sigma_0 - \sigma)$ zu

$$\sigma_o - \sigma = R\,T\int_0^p \frac{a}{p}\,d\,p \qquad [5]$$

folgt. Aus [5] erhält man durch Differentiation nach T bei konstantem a:

$$(\sigma_o - \sigma) - T\left(\frac{\partial\,(\sigma_o - \sigma)}{\partial\,T}\right)_a = \int_0^a q_i\,da - a q_i, \qquad [6]$$

wobei

$$q_i = q_d + RT = R\,T^2\left(\frac{\partial \ln p}{\partial\,T}\right)_a \qquad [7]$$

die differentielle Adsorptionswärme pro Mol (nach Brunauer (11) isostere, nach

Hückel (12) isotherme Adsorptionswärme) bedeutet.

Durch einen einfachen Kreisprozeß (13) ergibt sich weiter (λ = Verdampfungswärme pro Mol):

$$\frac{B_0 - B}{F} = b_0 - b = \int_0^a (q_i - \lambda)\, da. \qquad [8]$$

Das Endergebnis lautet demnach:

$$b_0 - b = (\sigma_0 - \sigma) - T\left(\frac{\partial (\sigma_0 - \sigma)}{\partial T}\right)_a + a\,(q_i \quad \lambda) \quad [9]$$

oder unter Berücksichtigung von [1]

$$b = (\sigma - \sigma_{12}) - T\left(\frac{\partial (\sigma - \sigma_{12})}{\partial T}\right)_a - a\,(q_i - \lambda). \quad [10]$$

Für $p \to p_s$ werden:

$$q_i \to \lambda,\ a \to a_s,$$

$$\sigma - \sigma_{12} \to \sigma' - \sigma_{12} \to \sigma_2,$$

$$T\left(\frac{\partial (\sigma - \sigma_{12})}{\partial T}\right)_a \to T\left(\frac{\partial (\sigma' - \sigma_{12})}{\partial T}\right)_{a_s} \to T\left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial T}\right)_{a_s},$$

womit nach Einsetzen in [10]:

$$b \to b' = \frac{B'}{F} = \sigma_2 - T\left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial T}\right)_{a_s}. \qquad [11]$$

Wir haben also nicht die totale Oberflächenenergie der Flüssigkeit bei konstantem äußeren Druck P

$$\sigma_2 - T\left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial T}\right)_P$$

zu bilden, sondern streng genommen

$$\sigma_2 - T\left(\frac{\partial \sigma_2}{\partial T}\right)_{Sättigung},$$

also in diesem Ausdruck den Temperaturkoeffizienten der freien Oberflächenenergie, der sich experimentell für die Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigtem Dampf ergibt. Wie durch eine rohe Abschätzung (14) unter Verwendung der Beziehung

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_{T,\,o} = \left(\frac{\partial V}{\partial O}\right)_{T,\,p}$$

gezeigt werden kann, besteht zwischen beiden nur ein geringfügiger Unterschied, der zu vernachlässigen ist.

Durch die obige Überlegung kann der Jurasche Ansatz [3] begründet werden.

Anschließend sei kurz auf die „Entropiemethode" von Harkins und Jura (15) eingegangen; sie soll nicht eigentlich zur Bestimmung der spezifischen Oberflächengröße, sondern zur Bestätigung der absoluten Methode dienen.

Als Änderung der Oberflächenentropie wird

$$\Delta S = \frac{(b_0 - b) - (\sigma_0 - \sigma)}{T} \qquad [12]$$

definiert. Der Zähler als Funktion von a aufgetragen, durchläuft im Falle Anatas-Wasser bei etwa $a = 17 \cdot 10^{-10}$ Mol/cm² ein breites Maximum, dem ein Minimum in der Oberflächenentropie entspricht. In erster Nährung soll dieses Minimum die adsorbierte Menge angeben, die gerade die monomolekulare Schicht bildet; es handelt sich um eine mehrfachschichtige Adsorption.

Wir wollen den Ansatz [12] kritisch prüfen und gehen zu diesem Zwecke aus von der Beziehung

$$\bar{s} - \frac{\partial}{\partial a}(a\,\bar{\mathfrak{s}})_T = \frac{q_i}{T} \qquad [13]$$

wo $\bar{s} = \bar{s}_0 - R \ln p$ die Entropie des Dampfes vom Druck p atm ($\bar{s}_0$ = Standardentropie bei $p = 1$) und q_i die differentielle Adsorptionswärme (siehe (7)) pro Mol bedeuten. $\bar{\mathfrak{s}}$ ist die Entropie der Adsorptionsschicht bei der Beladung a und demnach $\frac{\partial}{\partial a}(a\,\bar{\mathfrak{s}})$ die differentielle Entropie pro Mol. Die Beziehung [13] ist damit erklärt und verständlich. Aus [13] folgt:

$$T\frac{\partial}{\partial a}(a\,\bar{s} - a\,\bar{\mathfrak{s}}) = q_i \quad a\,R\,T\frac{\partial \ln p}{\partial a} \qquad [14]$$

und nach Integration bei konstanter Temperatur:

$$T\,(a\,\bar{s} - a\,\bar{\mathfrak{s}}) = \int_0^a q_i\, da - (\sigma_0 - \sigma), \qquad [15]$$

da ja $\sigma_0 - \sigma = RT \int_0^p \frac{a}{p}\, dp$ nach [5] ist.

Berücksichtigen wir, daß die Entropie der Flüssigkeit pro Mol

$$\bar{\mathfrak{s}}_{fl} = \bar{s} - \frac{\lambda}{T} - R \ln \frac{p_s}{p} \qquad [16]$$

beträgt, so ergibt sich durch Einsetzen von [16] in [15]:

$$Ta\,(\bar{\mathfrak{s}}_{fl} - \bar{\mathfrak{s}}) = \int_0^a (q_i - \lambda)\, da - (\sigma_0 - \sigma) - RTa \ln \frac{p_s}{p}. \qquad [17]$$

Wir gewinnen aus [17] durch Differentiation nach a bei konstanter Temperatur noch den folgenden Ausdruck:

$$T\,\bar{\mathfrak{s}}_{fl} - T\frac{\partial}{\partial a}(a\,\bar{\mathfrak{s}}) = (q_i - \lambda) \quad RT \ln \frac{p_s}{p}. \qquad [18]$$

Schließlich ergeben [17] und [18] durch Elimination von $\bar{\mathfrak{s}}_{fl}$:

$$\bar{\mathfrak{s}} - \frac{\partial}{\partial a}(a\,\bar{\mathfrak{s}}) = \frac{q_i - \lambda}{T} - \frac{\int_0^a (q_i - \lambda)\, da \quad (\sigma_0 \quad \sigma)}{a\,T} \qquad [19]$$

Die Beziehung [19] ist deshalb interessant, als sie nach [8] und [9] zu

$$\left(\frac{\partial\,(\sigma_0-\sigma)}{\partial\,T}\right)_a = a\,\bar{\mathfrak{s}} - a\,\frac{\partial}{\partial\,a}(a\,\bar{\mathfrak{s}}) \qquad [20]$$

führt. Eine weitere Umformung liefert:

$$\left(\frac{\partial\,(\sigma_0-\sigma)}{\partial\,T}\right)_a = -\,a^2\,\frac{\partial\,\bar{\mathfrak{s}}}{\partial\,a} = \frac{\partial\,\mathfrak{s}}{\partial\left(\frac{1}{a}\right)} = \left(\frac{\partial\,\bar{\mathfrak{s}}}{\partial\,\omega}\right)_T, \qquad [21]$$

wo $\omega = \frac{1}{a}$ die Fläche in cm² von einem Mol ist.

Die Formel [21] hat ihr Analogon in der bekannten Beziehung

$$\frac{\partial\,p}{\partial\,T_v} = \frac{\partial\,S}{\partial\,v_T}.$$

$(\sigma_0 - \sigma)$ ist also als Oberflächendruck in der adsorbierten Schicht (16) zu deuten, die wir als eine Phase für sich im Kraftfeld des Absorbenten betrachtet haben.

Die angegebenen Formeln [17] — [20] sind numerisch auszuwerten, wenn die spezifische Oberflächengröße des Pulvers, die Adsorptionsisotherme in Abhängigkeit von p/p_s und die Benetzungswärme in Abhängigkeit von der Beladung a bestimmt worden sind. Im Falle Anatas-Wasser ist die spez. Oberfläche = 13,8 m²/g; alle anderen erforderlichen Angaben sind graphischen Darstellungen von Harkins und Jura (15) zu entnehmen. Mit der damit erreichbaren Genauigkeit ist die Tabelle berechnet worden. $\mathfrak{s}_{fl}$ ist gleich 16,82 (17) cal/Mol. Grad gesetzt; $T = 298,16°$ abs.; c ist die absorbierte Menge in mg/g, die $= a\,f$ (a in Mol/cm²) mit $f = 13{,}8 \cdot 18{,}016 \cdot 10^7$ ist. Die Dimensionen sind in der Tabelle jeweils vermerkt.

Der Vollständigkeit halber soll noch der Wert für $\frac{\partial\,(\sigma_0 - \sigma)}{\partial\,T}_a$ bei Sättigung ($p \to p_s$) mitgeteilt werden. Harkins gibt an: $b_0 - b' = 512 - 119 = 393$ erg/cm² und $\sigma_0 - \sigma' = 196$ erg/cm², während vom Verfasser unabhängig für letzteren Wert 187 erg/cm² aus der Adsorptionsisotherme errechnet wurde (4). Damit wird aus [20] und [19] unter Berücksichtigung von $q_i \to \lambda$:

$$\frac{\partial\,(\sigma_0 - \sigma')}{\partial\,T}\,a_s = -\frac{197}{298{,}16} = -0{,}661\ \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Grad}}$$

Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit — 0,667 überein, der für 8 mg/g gefunden wurde. Wir können also schließen, daß der Temperaturkoeffizient von etwa 7 mg/g ab nahezu konstant ist, während er bei kleineren Mengen nahezu proportional c abnimmt. Da

$$\frac{\partial\,(\sigma_0 - \sigma')}{\partial\,T}\,a_s = \frac{\partial\,(\sigma_0 - \sigma_{12})}{\partial\,T} - \left(\frac{\partial\,\sigma_2}{\partial\,T}\right)_{Sättigung},$$

so ist mit $\left(\frac{\partial\,\sigma_2}{\partial\,T}\right)_{Sättigung} = -0{,}151$ auch

$$\frac{\partial\,(\sigma_0 - \sigma_{12})}{\partial\,T} = -0{,}812\ \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \cdot \text{Grad}}$$

bestimmt. Der Verfasser (4) errechnete früher — 0,849. Auf diese Weise ist die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Haftspannung möglich (18), wodurch die Voraussetzung von Bartell und Fu (siehe [2]) nachprüfbar wird. Im Falle Anatas-Wasser beträgt der Fehler mit dieser Näherung ca. 30%; in der Oberflächenberechnung tritt er mit etwa 20% in Erscheinung, um die die Oberfläche nach Bartell und Fu zu groß wird (4).

Zu der Tabelle ist zu bemerken, daß das Maximum für die Funktion $(b_0 - b)$ —

$c = a\,f$ in mg/g	$\int_0^a (q_i - \lambda)\,da$ in erg/cm²	$(\sigma_0 - \sigma)$ in erg/cm²	$\int_0^a (q_i - \lambda)\,da - (\sigma_0 - \sigma)$ in erg/cm²	$(q_i - \lambda)$ in cal/Mol	$RT \ln \frac{p_s}{p}$ in cal/Mol	$\mathfrak{s}_{fl} - \frac{\partial}{\partial\,a}(a\,\bar{\mathfrak{s}})$ in cal/Mol . Grad nach (18)	$\frac{\partial}{\partial\,a}(a\,\bar{\mathfrak{s}})$ in cal/Mol . Grad nach (18)	$\bar{\mathfrak{s}}$ in cal/Mol . Grad nach (17)	$(\mathfrak{s}_{fl} - \bar{\mathfrak{s}})$ in cal/Mol . Grad nach (17)	$a\,(\mathfrak{s}_{fl} - \bar{\mathfrak{s}})\,f$ in $\frac{\text{cal}}{\text{Mol . Grad}} \cdot \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right)$	$\frac{\partial\,(\sigma_0 - \sigma)}{\partial\,T}\,a$ in erg/cm² . Grad nach (19) und (20)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1,5	—	—	—	5172	2550	8,79	8,03	—	—	—	—
2,0	260	58,1	201,9	3992	1861	7,15	9,67	2,96	13,86	27,72	— 0,226
2,5	294	76	218	3175	1441	5,82	11,0	4,29	12,53	31,33	— 0,283
3,0	317	92,1	224,9	2585	1128	4,89	11,93	5,68	11,14	33,42	— 0,316
3,5	335	107	228	2030	838	4,00	12,82	6,65	10,17	35,60	— 0,364
4,0	349	118,6	230,4	1480	608	2,92	13,90	7,38	9,44	37,76	— 0,439
4,5	360	130	230	1109	443	2,23	14,59	8,13	8,69	39,11	— 0,489
5,0	367	139,5	227,5	728,9	350	1,27	15,55	8,93	7,89	39,45	— 0,557
6,0	377	151,2	225,8	361,3	211,4	0,503	16,32	10,04	6,78	40,68	— 0,635
7,0	381	161	220	196,6	143,3	0,179	16,64	11,04	5,78	40,46	— 0,660
8,0	383,5	168	215,5	125	99,8	0,0845	16,73	11,79	5,03	40,24	— 0,667

($\sigma_0 - \sigma$) von Harkins und Jura ungefähr bei 4 mg/g liegt. Nimmt man an, daß der Flächenbedarf des Wassermoleküls (13) etwa $10{,}5 \cdot 10^{-16}$ cm² ist, so entspricht diesen 4 mg/g eine spezifische Oberfläche von 14,05 m²/g, die sich nur unwesentlich von 13,8 m²/g unterscheidet. Das Maximum der obigen Funktion bestätigt demnach die Richtigkeit der absoluten Methode.

Nach [14] ist es durch die Beziehung

$$T \frac{\partial}{\partial a} (a\bar{s} - a\bar{\mathfrak{s}}) - \lambda = O$$

oder

$$q_i - \lambda = aRT \frac{\partial ln p}{\partial a}$$

gekennzeichnet, wofür wir nach [7] und unter Berücksichtigung von $\frac{\partial ln\, ps}{\partial T} = \frac{\lambda}{RT^2}$ auch schreiben können:

$$T \left(\frac{\partial ln\ p/ps}{\partial T}\right)_a = a \left(\frac{\partial ln\, p/ps}{\partial a}\right)_T .$$

Drückt man $(b_o - b) - (\sigma_o = \sigma)$ in Entropiegrößen aus, so erhält man für diese Funktion

$$T \left(a\bar{s} - a\bar{\mathfrak{s}} - \frac{a\lambda}{T}\right) \quad \text{nach [15]}$$

$$T \left(a\mathfrak{s}_{fl} - a\bar{\mathfrak{s}} + aR ln \frac{ps}{p}\right) \quad \text{nach [17]}$$

$$T \left(a \frac{\partial}{\partial a} (a\bar{\mathfrak{s}}) - a\bar{\mathfrak{s}} + a \frac{(q_i - \lambda)}{T}\right) \quad \text{nach [19]},$$

so daß ΔS nach [12] jeweils durch einen der drei Klammerausdrücke gegeben ist, die Funktionen unserer eingeführten Entropiegrößen sind. Aus ihnen die Bedeutung von ΔS als Änderung der Oberflächenentropie nach Harkins und Jura zu erkennen, erscheint nicht möglich. Ebenso wenig gelingt es, wie die Tabelle zeigt, in den einzelnen oder zusammengefaßten Entropiewerten Extremwerte festzustellen. Allerdings wird ein Maximum für $af(\mathfrak{s}_{fl} - \bar{\mathfrak{s}})$ bei etwa 6 mg/g schwach angedeutet. (Tabelle).

Ob es tatsächlich reell ist und nicht etwa durch fehlerhafte Auswertung der graphisch dargestellten Unterlagen zustande kommt, bleibe dahingestellt. Auffallend ist, daß die zu 6 mg/g gehörigen Größen in charakteristischer Weise hervortreten: die differentielle Adsorptionsentropie nähert sich schnell dem Wert $\mathfrak{s}_{fl}$, $\left(\frac{\partial (\sigma_o - \sigma)}{\partial T}\right)_a$ dem konstanten Wert — 0,661, und $(\mathfrak{s}_{fl} - \bar{\mathfrak{s}})$ wird annähernd gleich der Erstarrungsentropie des Wassers bei 25° C von etwa 6 cal/mol (17). Auch die Änderung von $(q_i - \lambda)$ wird von 6 mg/g ab erheblich geringer, wenn der nur durch wenige Meßpunkte im interessierenden Gebiet festgelegte Kurvenverlauf von $(b_0 - b)$ richtig angenommen worden ist. Die Meßwerte sind: $b_0 = 512$, $b = 172$ für 3,68, $b = 142$ für 4,95, $b = 139$ für 5,86, b = 127 für 8,66 mg/g, b in erg/cm². In der Adsorptionsisotherme schließlich stellt sich 6 mg/g als Endpunkt ihres nahezu geraden mittleren Teils dar, der dann mit starker konvexer Krümmung gegen die Druckachse in den steil ansteigenden Kurvenast übergeht.

Über die Bedeutung dieses ausgezeichneten Punktes 6 mg/g kann nur die zweifelhafte Vermutung geäußert werden, daß sich möglicherweise erst in seiner Nähe der Übergang von der monomolekularen zur 2. Schicht vollzieht. Ist 4 mg/g die Menge, die die monomolekulare Schicht vollständig ausfüllt, so müßten ca. 2 mg/g in molekularen Unebenheiten, Rissen, Löchern usw. sehr stark gebunden sein, was der Fall ist ($(q_i - \lambda)$ ist bei kleinsten Mengen von der Größenordnung 10 000 cal/Mol). Unsere Annahme widerspricht nicht dem Befund der „äußeren Oberfläche" von 13,8 m²/g, dagegen ist sie nicht im Einklang mit der aus der BET-Theorie der Mehrfachschichtenadsorption folgenden Gas-Adsorptionsmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberflächengröße. Gemäß dieser Theorie bestimmt etwa der Anfang des geraden mittleren Teils der Adsorptionsisotherme die Menge, die die monomolekulare Schicht vollständig ausfüllt (19).

Man muß weitere Untersuchungen abwarten, um klarer sehen zu können. Mit Recht weist Jura (9) darauf hin, daß der Nachweis der Porenfreiheit eines Pulvers die einzige Schwierigkeit darstellt, seine Oberfläche exakt zu bestimmen.

Zusammenfassung

Die absolute Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberflächengröße von nichtporösen Pulvern wird theoretisch begründet. Das im Falle Anatas-Wasser von Harkins und Jura gefundene Maximum der Funktion $(b_o - b) - (\sigma_o - \sigma)$ entspricht nicht einem Minimum der Entropie der Adsorptionsschicht, wenn diese in üblicher Weise als Phase für sich in dem Kraftfeld des Adsorptivs betrachtet wird.

Literatur

1) Bartell, F. E. und H. J. Osterhof, Z. phys. Chem. **130**, 715 (1927); s. auch E. Landt, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **79**, 44 (1929).
2) Landt, E., Z. phys. Chem. **202**, 66 (1953).
3) Bartell, F. E. und Y. Fu, Colloid Symposium Mon. **7**, 135 (1930); s. auch E. Landt, Kolloid-Beih. **37**, 1 (1932).
4) Landt, E., Z. Zuckerind. **3**, 108 (1953).

5) Patrick, W. A. und F. V. Grimm, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 2144 (1921).
6) Landt, E. und H. Gettmann, Naturwiss. **39**, 279 (1952).
7) Landt, E., Z. Zuckerind. **3**, 309 (1953).
8) Harkins, W. D. und G. Jura, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1362 (1944).
9) Jura, G., Physical Methods in Chem. Analysis (New York 1951), S. 255ff.
10) z. B. Bangham, B. D. H. und R. I. Razouk, Proc. Roy. Soc. A **166**, 572 (1938).
11) Brunauer, St., The Adsorption of Gases and Vapors (Princeton 1945), S. 222.
12) Hückel, E., Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928), S. 22ff.
13) Landt, E., Z. Zuckerind. **3**, 21 (1953).
14) Eucken, A., Lehrbuch der chem. Physik, 2. Aufl. (Leipzig 1944), S. 1169.
15) unveröffentlicht; s. aber l. c. (9); Harkins, W. D., Physical Methods of org. Chem., 2. Aufl. (New York und London 1949), S. 474.
16) Volmer, M., Z. phys. Chem. **115**, 253 (1925).
17) l. c. (14), S. 1005.
18) l. c. (14), S. 1280.
19) l. c. (11), S. 285ff.

Departemento Nacional da Produção Mineral, Rio de Janeiro

Adsorption und Kapillarkondensation an Aktivkohle

Von Paul Kubelka

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 17. Dezember 1953)

Man kann jeden isothermen Grenzflächenvorgang durch die allgemeine Gleichung

$$dF = \Sigma\, \Omega\, d\sigma + \Sigma\, \sigma\, d\,\Omega \qquad [1]$$

beschreiben, wobei F die freie Energie des Vorganges, Ω die Größen der an dem Vorgang beteiligten Grenzflächen pro Mol und σ die zugehörigen Grenzflächenspannungen bedeuten. Wenn wir Gleichgewichte zwischen fester und Gasphase betrachten — worauf wir uns im Folgenden beschränken wollen — bezeichnen wir den Vorgang als Adsorption, wenn in der obigen Gleichung das erste Glied ausschlaggebend ist, und als Kapillarkondensation, wenn es das zweite Glied ist.

Adsorption besteht in der Anreicherung der Gasphase an der Grenzfläche. Mit steigendem Gasdruck können wir drei aufeinanderfolgende Stadien der Adsorption beobachten:

1. Erhöhung der Konzentration der Gasphase in unmittelbarer Nähe der festen Phasenoberfläche.
2. Bildung eines monomolekularen Flüssigkeitsfilmes an der Oberfläche.
3. Anwachsen des Filmes zu einem polymolekularen, mehrschichtigen Flüssigkeitsfilm.

Wir wollen im Folgenden nur die Stadien 2 und 3 behandeln, denn nur diese können beträchtliche Effekte hervorrufen, bei denen die festgehaltenen Gasmengen mit den durch Kapillarkondensation festgehaltenen kommensurabel sind. Dabei kann der Effekt des ersten Stadiums gegenüber dem der Stadien 2 und 3 vernachlässigt werden, vorausgesetzt, daß wir Gase in der Nähe des kritischen Punktes von unseren Betrachtungen ausschließen.

Kapillarkondensation besteht in einer Auffüllung der Kapillaren der festen Phase mit verflüssigtem Gas.

Es sollte von vornherein klar sein, daß es sich überall dort um Kapillarkondensation handelt, wo die sorbierten Gasmengen 30 bis 50 % und mehr des Gewichtes der mikroporösen Phase betragen, wie es bei aktiver Kohle im Gleichgewichte mit Dämpfen oder leichtkondensierbaren Gasen der Fall ist. Man kann sich schwerlich eine Struktur denken, in der solche Mengen Flüssigkeit als Adsorptionsschichten untergebracht werden können, ohne daß die Adsorptionsschichten einander so nahe kommen, daß sie zusammenlaufen und einen großen Teil der Hohlräume vollkommen ausfüllen. Der Verfasser (1) hat im Jahre 1931 an Hand eines umfangreichen experimentellen Materials gezeigt, daß unter der Annahme von Kapillarkondensation die sehr verschiedenartig gestalteten Isothermen der Gleichgewichte zwischen verschiedenen leichtkondensierbaren Gasen und verschiedenen Typen von aktiver Kohle sich zwanglos auf sehr plausible Strukturen der betreffenden Kohlen zurückführen lassen, wobei man aus den Isothermen verschiedener Gase für eine bestimmte Kohle immer zu derselben Strukturkurve kommt. Schon diese Untersuchungen sollten als eindeutiger Beweis dafür gelten, daß Kapillarkondensation vorliegt. Diese Deutung wurde überdies noch gestützt durch die vom Verfasser (3) aufgedeckte „Beziehung der gleichwertigen Drucke". Schon vorher hatten andere Autoren — Bachmann (4),

Mecklenburg (5) u. a. — sich sehr dezidiert für Kapillarkondensation ausgesprochen. Andere Autoren hingegen, die für Kieselsäuregel Kapillarkondensation konzidierten, blieben weiterhin dabei, daß bei Aktivkohle nur Adsorption eine Rolle spielt. (Polanyi (6), Lindau (9) u. a.). Selbst in der neuesten Literatur herrscht noch reichliche Verwirrung über diese Frage. Es ist daher sicherlich gerechtfertigt, daß dieses Problem hier nochmals aufgegriffen wird.

Wir wollen zunächst Adsorption an einer ebenen Grenzfläche betrachten. Ein an einer festen Oberfläche adsorbierter Flüssigkeitsfilm stehe im Gleichgewichte mit dem entsprechenden Gas. Wir können in diesem Falle schreiben:

$$d\varepsilon_a = \Omega\, d\sigma_B = (v - V)\, dp \approx v\, dp \qquad [2]$$

wobei bedeuten: Ω die Oberfläche pro Mol adsorbierter Substanz, $\sigma_B = \sigma_{sb} + \sigma_b$ die Summe der Grenzflächenspannungen zwischen fester Phase und Film und zwischen Film und Gasphase*), $\Omega\, d\sigma_B$ daher die freie Energie des Anwachsens der Filmdicke, hervorgerufen durch eine Erhöhung des Gasdruckes um dp, v das Molvolumen des Gases beim Drucke p, V das Molvolumen der Flüssigkeit, $(v - V)\, dp \approx v dp$ die freie Energie der Kondensation, gerechnet pro Mol Gas, ε_a das sogenannte Adsorptionspotential. Diese Gleichung ist im Grunde nichts anderes, als die bekannte Gibbssche Adsorptionsgleichung angewandt auf Flüssigkeits-Filme. Führen wir jetzt noch die Dicke x des Filmes statt der molaren Oberfläche ein, so erhalten wir:

$$d\varepsilon_a = \frac{V}{x}\, d\sigma_B \qquad [3]$$

Um diese Gleichung integrieren zu können, müssen wir eine Annahme über die Funktion machen, nach welcher das Potential ε_a sich mit der Entfernung x von der Oberfläche ändert. Wir wollen

$$\left[\varepsilon_a\right]_x^\infty = \frac{C}{x^n} \quad [4], \qquad \text{also } \frac{d\varepsilon_a}{dx} = -\frac{nC}{x^{n+1}} \quad [5]$$

setzen, was schon deswegen berechtigt ist, da London und Polanyi (7), ausgehend von einem wellenmechanischen Ansatz, zu ebendieser Gleichung mit $n = 3$ gelangt sind. Berücksichtigen wir noch, daß für unendlich dicke Adsorptionsfilme die beiden Grenzflächenspannungen σ_{sb} und σ_b des Filmes voneinander unabhängig sind, so gilt

$$\left[\sigma_B\right]_{x \to \infty} = \left[\sigma_{sl} + \sigma_b\right]_{x \to \infty} = \sigma_{sl} + \sigma_l \qquad [6]$$

wobei σ_{sl} und σ_l die normalen Grenzflächenspannungen der kompakten Flüssigkeit gegen die feste und gegen die Gasphase bezeichnen. Jetzt können wir Gl. [3] integrieren:

$$d\varepsilon_a = -\frac{n\,C\,dx}{x^{n+1}} = \frac{V}{x}\, d\sigma_B,$$

$$-nC \int_\infty^x \frac{dx}{x^n} = V \int_{\sigma_{sl}+\sigma_l}^{\sigma_B} d\sigma_B,$$

$$\frac{n}{n-1} \cdot \frac{C}{x^{n-1}} = V\,(\sigma_B - \sigma_{sl} - \sigma_l).$$

Substituieren wir darin gemäß Gleichung [4]

$$C = \left[\varepsilon_a\right]_x^\infty \cdot x^n,$$

so kommen wir zu der Gleichung

$$\left[\varepsilon_a\right]_x^\infty = \frac{n-1}{n} \cdot \frac{V\,(\sigma_B - \sigma_{sl} - \sigma_l)}{x}, \qquad [7]$$

wobei andererseits aus Gl. [2] folgt

$$d\varepsilon_a \approx v\, dp \approx \frac{RT}{p}\, dp,$$

$$\left[\varepsilon_a\right]_x^\infty \approx RT \ln \frac{p_\infty}{p} \qquad [8]$$

Betrachten wir nun Adsorption im Gleichgewichte mit Kapillarkondensation. Wir wollen zunächst den einfachsten Fall behandeln, nämlich den eines Spaltes mit planparallelen Wänden. Ein Teil des Spaltes sei mit Flüssigkeit gefüllt, im freibleibenden Teil seien nur die Wände mit einem Adsorptionsfilm benetzt (s. Abb. 1). Meniskus und Film haben, da ja Gleichgewicht herrscht, denselben Dampfdruck p, der kleiner ist, als der Dampfdruck p_∞ der kompakten Flüssigkeit. Führen wir jetzt eine kleine Flüssigkeitsmenge durch isotherme Destillation zu, so ist die freie Energie dieser Destillation

$$\varepsilon_K = \int_p^{p_\infty} (v - V)\, dp \approx \int_p^{p_\infty} v\, dp \approx RT \ln \frac{p_\infty}{p}$$

*) Es mag zweifelhaft sein, ob es gestattet ist, von den beiden Grenzflächen eines Adsorptionsfilms und deren Spannungen zu sprechen, da die beiden Grenzflächen doch nur durch eine oder einige wenige Molekülschichten voneinander getrennt sind. Es wird daher im Folgenden immer nur mit der Gesamtgrenzflächenspannung σ_B gearbeitet werden, mit der einzigen Ausnahme des Grenzfalles eines unendlichen dicken Adsorptionsfilms, für welchen diese Bedenken gegenstandslos sind.

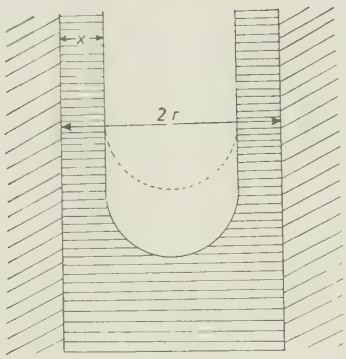


Abb. 1

pro Mol zugeführter Flüssigkeit. Diese Energie muß gleich sein der Verminderung der Oberflächenenergie, die durch die Einführung der zusätzlichen Flüssigkeitsmenge bewirkt wird

$$\varepsilon_K = \Delta\Omega\,\Delta\sigma$$

Nun ist, wie aus geometrischen Gründen leicht ersichtlich ist:

$$\Delta\Omega = \frac{V}{r - x}$$

An dieser Oberfläche $\Delta\Omega$ wird die Grenzflächenspannung σ_B des Films durch die Grenzflächenspannung σ_{sl} der Flüssigkeit gegen die feste Phase*) ersetzt:

$$\Delta\sigma = \sigma_B - \sigma_{sl}$$

Daher gilt

$$\varepsilon_K = \frac{V}{r - x}(\sigma_B - \sigma_{sl}) \qquad [9]$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als eine etwas allgemeinere Formulierung der bekannten Thomsonschen Gleichung.

Da Adsorption und Kapillarkondensation miteinander im Gleichgewichte stehen ist

$$\varepsilon_K = \left[\varepsilon_a\right]_x^{\infty} \equiv \varepsilon$$

und wir können in Gl. [7] für die nicht unmittelbar meßbaren Grenzflächenspannungen $\sigma_B - \sigma_{sl}$ den sich aus Gl. [9] ergebenden Wert

$$\sigma_B - \sigma_{sl} = \varepsilon \cdot \frac{r - x}{V}$$

einsetzen. Wir kommen so, nach einiger Umformung, zu der Gleichung

$$\frac{x}{r} = \frac{n-1}{2n-1}\left(1 - \frac{V\sigma_l}{r\varepsilon}\right) \qquad [10]$$

für das maximale Verhältnis $x : r$ im Spalt. Ist x/r größer, als dieser Gleichung entspricht, dann muß sich der Spalt infolge Kapillarkondensation mit Flüssigkeit anfüllen. Da in Gl. [10] V, σ_l, r und ε alle positiv sind, gilt ferner die folgende Ungleichung:

$$\frac{x}{r} < \frac{n-1}{2n-1} \qquad [11]$$

Nehmen wir nun an, das, gemäß London und Polanyi, $n = 3$ ist, dann ist $x/r < 2/5$ d. h. es können höchstens 40% der Spaltweite, demnach auch höchstens 40% des Spaltvolumens durch die Adsorptionsfilme an den beiden Wänden ausgefüllt sein. Setzen wir ganz allgemein für n einen beliebigen Wert zwischen $n = 1$ und $n = \infty$, so finden wir

$$\frac{x}{r} < 0 \text{ bis } \frac{x}{r} < \frac{1}{2},$$

d. h., was immer man für eine Annahme hinsichtlich n macht, es kann niemals mehr als 50% des Spaltvolums durch die Adsorptionsfilme ausgefüllt sein.

Mit Hilfe dieses Befundes können wir nun das in der Literatur vorliegende experimentelle Material darauf hin prüfen, ob Adsorption vorliegen kann. Wir ziehen z.B. eine ältere Arbeit des Verfassers (1) heran und greifen zuerst die Aktivkohle „G 1000" heraus. Diese nimmt bei „vollständiger Sättigung" des Dampfes an Benzol 248 ccm (als Flüssigkeit gerechnet) pro 1 Liter geschütteter Kohle auf, an Wasser 241, an Äther 268, an Chlorpikrin 253 ccm/l. Die „vollständige Sättigung" des Dampfes ist erzielt worden, indem der Luftstrom durch drei hintereinander geschaltete Spiralwaschflaschen mit Benzol geleitet worden ist, bevor er die Kohle passierte. Dabei ist natürlich keine wirklich vollständige Sättigung erreicht worden, aber sicherlich eine mindestens 99prozentige. Bei diesem hohen Dampfsättigungsgrad zweifelt niemand daran, daß es sich um Kapillarkondensation handelt, insbesondere auch jene Autoren nicht, die für niedrigere Sättigungsgrade an Adsorption glauben. Tatsächlich ergibt eine Überschlagsrechnung mit Hilfe der

*) Streng genommen kann man die Grenzflächenspannung der in der sehr engen Kapillare enthaltenen Flüssigkeit gegen die feste Phase, die hier einzusetzen wäre, nicht mit der Grenzflächenspannung der kompakten Flüssigkeit gegen die feste Phase gleichsetzen. Der Unterschied ist aber offensichtlich sehr gering und kann umso mehr vernachlässigt werden, als — wie eine Nachrechnung lehrt — er sich nur im zweiten Glied des Klammerausdruckes in Gl. [10] auswirken würde, welches Glied bei den weiteren Rechnungen ohnedies vernachlässigt wird. Die Ungleichung [11] wird durch diese Vernachlässigung keineswegs tangiert.

klassischen Thomsongleichung, daß bei 99% Sättigung schon Spalten von etwa 0,3 μ Weite sich anfüllen müssen. Das Kapillarensystem der Aktivkohle muß aber unvergleichlich viel feiner sein, sonst könnten die experimentell festgestellten Isothermen weder durch Kapillarkondensation noch durch Adsorption erklärt werden. (Die Kohle könnte z. B. auch nicht einigermaßen die für Adsorption erforderliche spezifische Oberfläche besitzen.) Übrigens zeigt auch schon die weitgehende Übereinstimmung der als Flüssigkeitsvolumina gerechneten Mengen verschiedener aufgenommener Dämpfe, daß jedenfalls bei diesen hohem Sättigungsgrad Kapillarkondensation vorliegt; denn nur bei Kapillarkondensation ist eine solche Volumbeziehung verständlich. Die geringen Abweichungen von Dampf zu Dampf sind in der zitierten Arbeit (1) zwanglos durch die Kompression der Flüssigkeiten in den Kapillaren erklärt worden. (Wasser hat den kleinsten, Äther den größten Kompressionskoeffizienten.)

In der zitierten Arbeit findet sich auch das Ergebnis einer unmittelbaren Bestimmung des Porenvolumens. Es ist, wie bei allen Aktivkohlen, bei der Kohle G 1000 höher als der aus den Beladungen berechnete Wert von rund 250 ccm/l, nämlich 390 ccm/l. Dieser Überschuß liegt daran, daß die Kohlen außer dem wirksamen Kapillarensystem noch ein gröberes Porensystem besitzen, das man schon mikroskopisch feststellen kann und das von der organischen Struktur des zur Herstellung der Kohle verwendeten Holzes herrührt. Diese groben Poren können weder zur Kapillarkondensation noch zur Adsorption merklich beitragen. Die $390 - 250 = 140$ ccm/l entsprechen bei einer Spaltbreite von 0,3 μ rund 1000 m²/L. Rechnen wir mit einer Adsorptionsschicht von 50 Å Dicke (was sicher viel zu viel ist), dann kommt man auf 5 ccm/l, die gegenüber den 250 ccm/l, die insgesamt aufgenommen werden, vernachlässigt werden können.

In der folgenden Tabelle ist für die in der zitierten Arbeit untersuchten 10 Aktivkohlen das Verhältnis von sorbierter Benzolmenge φ bei 11% Dampfsättigung zu sorbierter Benzolmenge bei „vollständiger Sättigung" (φ_s) zusammengestellt. Dieses Verhältnis wurde bei planparallelen Spalten, wie leicht ersichtlich, dem Verhältnis x/r entsprechen, falls Adsorption vorliegen würde.

Benzol, 11% Sättigung

Kohle	φ/φ_s	Kohle	φ/φ_s
Aussig alt I	0,75	BASF	0,25
Aussig alt II	0,78	Urbain	0,55
Aussig G 1000	0,87	1010	0,90
Leverkusen	0,65	Nk 161	0,88
Höchst	0,46	Nk 64	0,86

Man sieht, daß auch bei dem kleinen Partialdruck von nur 11% des Sättigungsdruckes mit nur einer Ausnahme (nämlich der Kohle BASF*) die sorbierte Benzolmenge höher ist, als dem mit $n = 3$ berechneten, für Adsorption maximalen Verhältnis $x/r < 0{,}40$ entspricht und mit nur zwei Ausnahmen höher als für $n = \infty$ berechnet worden war. ($x/r < 0{,}50$). Es liegt also zumindest bei 8 bis 9 von den 10 untersuchten sehr verschiedenartiger Aktivkohlen Kapillarkonzentration vor und Adsorption spielt zumindest zwischen 10 und 100% Sättigung keine, oder nur eine sehr untergeordnete Rolle. Bei einzelnen dieser Kohlen gilt dies auch noch für niedrigere Partialdrucke. So findet man z. B. für die Kohle 1010 bei zu 0,56% gesättigtem Benzoldampf immer noch für das obige Verhältnis den Wert von 0,70 und für 1,11% Benzoldampfsättigung für die Kohlen G 1000, Nk 161 und Nk 64 Werte zwischen 0,54 und 0,57. Bei Nk 161 und Nk 64 findet man übrigens für 11% Benzoldampfsättigung auch dann noch ein Verhältnis von 0,59, wenn man nicht auf das Volumen φ_s sondern auf das gesamte Porenvolumen (einschließlich der Poren von über 0,3 μ) bezieht.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Chlorpikrin und bei Äther, für welche Untersuchungen mit einer geringeren Anzahl von Kohlen in der zitierten Arbeit angeführt sind:

Äther 6,9% Kohle	Sättigung φ/φ_s	Chlorpikrin 5% Kohle	Sättigung φ/φ_s
Aussig alt II	0,59	Aussig alt I	0,71
Aussig G 1000	0,76	Aussig alt II	0,74
Leverkusen	0,57	Aussig G 1000	0,83
Höchst	0,44	Leverkusen	0,57
BASF	0,26		
Urbain	0,50		
1010	0,87		
Nk 161	0,78		
Nk 64	0,76		

*) Die Kohle BASF ist von anderem Typus als normale Aktivkohlen, ist auch nicht für die Sorption von Dämpfen, sondern für katalytische Zwecke bestimmt. In der zitierten Arbeit des Verfassers ist gezeigt worden, daß auch hier Kapillarkondensation vorliegt, nur daß die Kapillaren viel weiter sind, als bei normalen Aktivkohlen.

Wir können das Ergebnis z. B. auch an Hand einer anderen Arbeit (2) an weiteren sechs Kohlen überprüfen, wo wir z. B. für 10 % Sättigung an Benzoldampf die folgenden Verhältniszahlen φ/φ_s finden

Kohle 1 : 0,70 Kohle 2 : 0,78 Kohle 4 : 0,82
und für 4,37 prozentige Sättigung an Benzoldampf
Kohle 5 : 0,58 Kohle 6 : 0,55 Kohle 7 : 0,54

Schließlich sei noch eine Anzahl von φ/φ_s-Werten angeführt, die sich zu einer Arbeit von Coolidge (8) ergeben:

Temperatur	Dampf	Sättigung	φ/φ_s
0°	Benzol	0,18%	0,62
60°	Benzol	0,91%	0,67
0°	Äther	0,28%	0,68
60°	Äther	0,20%	0,75
0°	Schwefelkohlenstoff	2,2 %	0,73
0°	Methanol	6,0 %	0,59
0°	Chloroform	0,24%	0,59
0°	Tetrachlorkohlenstoff	0,41%	0,73
0°	Äthylformiat	0,29%	0,58
0°	Methylacetat	1,0 %	0,70

Hier wird also für die verschiedensten Dämpfe schon bei Sättigungsgraden von einigen Zehntelprozenten bis wenigen Prozenten das kritische Verhältnis $x/r = \varphi/\varphi_s = 0{,}4$ bzw. 0,5 überschritten.

Es muß noch daran erinnert werden, daß wir bei der vorstehenden Überprüfung das Glied $V\sigma_l/r\varepsilon$ in Gl. [10] gegenüber [1] vernachlässigt haben. Dies ist aber durchaus nicht ohne weiteres zulässig. Das Maß der Verbreiterung der Linien im Debye-Scherrer-Diagramm der üblichen Aktivkohlen zeigt an, daß die Graphitkristalle, aus denen sie aufgebaut sind, Durchmesser von wenigen $\mu\mu$ haben. Von der gleichen Größenordnung müssen die Zwischenräume zwischen ihnen sein. Berechnen wir nun für die obigen experimentellen Fälle

$$\frac{V\sigma_l}{\varepsilon} = \frac{V\sigma_l}{RT\ln\frac{p_s}{p}}$$

so ergeben sich Werte von der Größenordnung 10^{-8} bis 10^{-7} cm, also von der Größenordnung der Kristallabstände. Es wird daher $V\sigma_l/r\varepsilon$ mit 1 kommensurabel sein. Das Grenzverhältnis x/r für Adsorption wird daher nicht 0,4 bzw. 0,5, sondern kleiner sein.

Aus alledem folgt neuerdings mit Sicherheit, daß die Sorption von Dämpfen durch Aktivkohle im Wesentlichen durch Kapillarkondensation erfolgt. Es soll nicht bestritten werden, daß die Adsorption daneben noch eine untergeordnete Rolle spielen kann. Oft wird die Adsorption eine Vorstufe der Kapillarkondensation sein, d. h. bei sehr niedrigen Partialdrucken wird der Dampf zunächst von den Kapillarwänden adsorbiert werden, bevor, bei höheren Drucken, die Kapillaren sich infolge der Kapillarkondensation ganz anfüllen. Es wird aber sehr oft (insbesondere bei feinkapillarigen Kohlen, d. h. gerade bei den wirksamsten) eintreten, daß die Kapillaren sich füllen, bevor sich noch ein flüssiger Adsorptionsfilm ausgebildet hat, d. h., bevor noch merkliche Mengen des Dampfes adsorbiert sind. Dies ist aus den Gl. [7] und [9] ersichtlich. Wenn

$$\sigma_B - \sigma_{sl} - \sigma_l \gtrless 0$$

ist, dann ist

$$\varepsilon_a \lessgtr 0$$

d. h. ein Adsorptionsfilm kann sich nicht ausbilden. Andererseits, wenn $\varepsilon_a = 0$, dann hat σ_B den größtmöglichen Wert, nämlich σ_s (Oberflächenspannung der unbenetzten Kapillarenwand) und

$$\varepsilon_K = \frac{V}{\pi}(\sigma_s - \sigma_{sl}).$$

ε_k ist solange positiv, als

$$\sigma_s > \sigma_{sl}$$

d. h., Kapillarkondensation kann eintreten, auch wenn das Auftreten eines Adsorptionsfilmes bei dem betreffenden Druck nicht möglich ist. Ja, es kann auch dann noch Kapillarkondensation geben, wenn Adsorption auch bei den höchsten Partialdrucken noch unmöglich ist. Im Hinblick auf die bekannte Beziehung

$$\sigma_s - \sigma_{sl} = \sigma_f \cos\alpha$$

(α = Randwinkel) können wir auch sagen, daß Kapillarkondensation

$$\alpha < 90°$$

voraussetzt, während die Voraussetzung für Adsorption ist

$$\alpha < 0$$

Die bisherigen Überlegungen gingen aus von einem vereinfachten Kapillarenmodell, nämlich einem Spalt mit planparallelen Wänden. Um zu zeigen, daß die Schlußfolgerungen, zu denen wir gelangt sind, unabhängig vom Modell sind, wollen wir jetzt

ein anderes wählen, nämlich Zylinder-Kapillaren. In diesem Falle ist, wie eine einfache geometrische Überlegung ergibt

$$\Delta \Omega = \frac{2\,V}{r - x}$$

woraus folgt

$$\varepsilon_K = \Delta \Omega \, \Delta \sigma = \frac{2\,V}{r - x}(\sigma_B - \sigma_{sl})$$

Wenn man diese Gleichung mit Gl. [7] kombiniert, kommt man zu der Beziehung

$$\frac{x}{r} = \frac{n-1}{3n-1}\left(1 - \frac{2\,V\,\sigma_l}{\varepsilon r}\right) < \frac{n-1}{3n-1}$$

und findet

für $n = 3$ $\quad \frac{x}{r} < \frac{1}{4}$, für $n = \infty$ $\quad \frac{x}{r} < \frac{1}{3}$

In diesem Falle eines kreisförmigen Kapillarenquerschnittes ist x/r nicht mehr gleich φ/φ_s, sondern, wie eine weitere einfache geometrische Überlegung lehrt,

$$\frac{\varphi}{\varphi_s} = 1 - \left(1 - \frac{x}{r}\right)^2$$

und daher für $n = 3$ $\quad \varphi/\varphi_s < 7/16 = 0{,}44$
und für $n = \infty$ $\quad \varphi/\varphi_s < 5/9 = 0{,}56$

Die gefundenen Werte unterscheiden sich nur wenig von den für ebene Spalte berechneten, 0,4 bzw. 0,5, und an den aus dem experimentellen Material gezogenen Schlußfolgerungen wird nichts geändert. Dies gilt auch für jedes beliebige andere Kapillarenmodell.

Es könnte noch eingewendet werden, daß bei den ganzen Überlegungen die Wirkung der van der Waalsschen Kräfte der gegenüberliegenden Wand vernachlässigt worden ist, was bei den extrem engen Kapillaren, die wir voraussetzen müssen, vielleicht nicht ganz zulässig sein mag. Ebenso müßte bei Zylinderkapillaren berücksichtigt werden, daß die Kräfte der gekrümmten Wand sich nach innen zu überlagern. All dies hat jedoch nur zur Folge, daß das Potential mit dem Abstand von der Wand langsamer abnimmt, d. h. daß sich das System so verhält, als ob der Exponent n kleiner wäre, als wir ihn in Rechnung gestellt haben. Je kleiner jedoch n ist, umso kleiner wird x/r, d. h. diese Vernachlässigung wirkt sich nur in dem Sinne aus, daß Kapillarkondensation gegenüber Adsorption noch weitgehender begünstigt ist, als die Rechnungen ergeben haben.

Der Autor dankt dem brasilianischen nationalen Forschungsrat (Conselho National de Pesquisas) und seinem Präsidenten, Herrn Admiral Alvaro Alberto, für die Unterstützung seiner Forschungen, die auch der vorliegenden Arbeit zu Gute kam.

Zusammenfassung

Es wurde neuerlich, und zwar auf einem neuen Wege, bewiesen, daß die Adsorption von Dämpfen durch die üblichen Aktivkohlen in ganz überwiegendem Maße durch Kapillarkondensation erfolgt und daß Adsorption nur bei sehr niedrigen Drucken eine Rolle spielen kann.

Literatur

1) Kubelka, P., Kolloid-Z. **55**,133 (1931).
2) Kubelka, P. und M. Müller, Kolloid-Z. **58**, 191 (1932).
3) Kubelka, P., Z. Elektrochem. **37**, 639 (1931).
4) Bachmann, W., Z. anorg. allg. Chem. **100**, 1 (1917).
5) Mecklenburg, W. in Liesegangs Kolloidchem. Technologie, S. 969 (Dresden und Leipzig, 1927).
6) Polányi, M., Trans. Far. Soc. **28**, 316 (1932).
7) London, F. und M. Polányi, Naturwiss. **18**, 1099 (1930).
8) Coolidge, A., J. Amer. Chem. Soc. **46**, 596 (1924).
9) Lindau, Kolloid-Z. **60**, 253 (1932).

Aus der Forschungsstelle für Mikromorphologie in der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Unregelmäßige Strukturen im Feinbau von Membranfiltern

Von J.-G. Helmcke

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 28. November 1953)

Im Laufe der vergangenen zwei Jahre haben wir von unterschiedlichen Filtertypen der Membranfiltergesellschaft (Sartorius-Werke) in Göttingen mehrere Hunderte elektronenmikroskopischer Präparate untersucht und hierbei einen guten Überblick über die Art von strukturellen Abweichungen und den Verteilungsgrad dieser unregelmäßigen Bildungen gewinnen können.

Auf der Oberfläche aller Filtertypen fällt vor allem eine Erscheinungsform auf, die unzweifelhaft darauf zurückzuführen ist, daß sich während des Herstellungsprozesses aus der eintrocknenden Filtermasse jene leicht flüchtigen Substanzen auf die Oberflächenschicht hin ergießen können, die in den Tröpfchen der dispersen Phase eingeschlossen waren.

Wir müssen den idealen — und für ein Membranfilter typischen — Fall annehmen, daß der Inhalt dieser Tröpfchen verdampft, wenn sich die Blasen zur Luft hin öffnen. Hierauf beruht ja auch das Charakteristische des Filters, daß sich aus einem zweiphasigen, kolloiden System (Emulsion) die eine Komponente (das Dispergens) unter steter Konzentration einengt und schließlich erstarrt, während die andere (das Dispersum) sich im kritischen Augenblick möglichst plötzlich und ohne Restsubstanzen zu hinterlassen, sowie auch ohne Auflösungserscheinungen an dem Dispergens hervorzurufen, verflüchtigt.

Diese Verhältnisse schienen überall dort vorzuliegen, wo die normale Struktur des Filters im Elektronenmikroskop zu erkennen war und wir sie in den vorangegangenen Mitteilungen (1, 2, 3) beschrieben haben.

Bei der kritischen Durchsicht unserer Bilder von Filteroberflächen sind aber gelegentlich auch Fehlstellen aufgefallen, von denen einige in den Abbildungen 1 bis 4 wiedergegeben werden.

In dem Stereobildpaar (Abb. 1) ist eine Gruppe von kleinen Blasen zu erkennen, die sich über die Filteroberfläche wie die Kuppeln einer Moschee erhebt. Durch Rechts-Links-Vertauschung eines derartigen Bildpaares kann auch der (pseudoskopische) Eindruck erweckt werden, als ob man nicht von außen auf die Oberfläche schaue, sondern als ob der Betrachter sich im Innern des Filters befände und von dort her gegen die abgehobene Oberflächenhaut sähe; denn alle Höhen sind in Tiefen umgeformt und alle Tiefen in Höhen (Abb. 2). Beide Abbildungen zeigen, daß die ausgetretenen Tröpfchen sich über das Niveau der Oberfläche erhoben hatten, dort aber nicht spurenlos verdampfen, sondern sich erst mit einer dünnen Membran umgaben, durch deren große Fläche der leichtflüchtige Inhalt vergaste.

Diese Erscheinung kann nur dadurch erklärt werden, daß der Inhalt der Tröpfchen entweder noch gelöste Spuren des Dispergens enthält, die nun ausfallen, oder aber daß er bei seinem kurzfristigen Verweilen an der Luft die — wenn auch nur

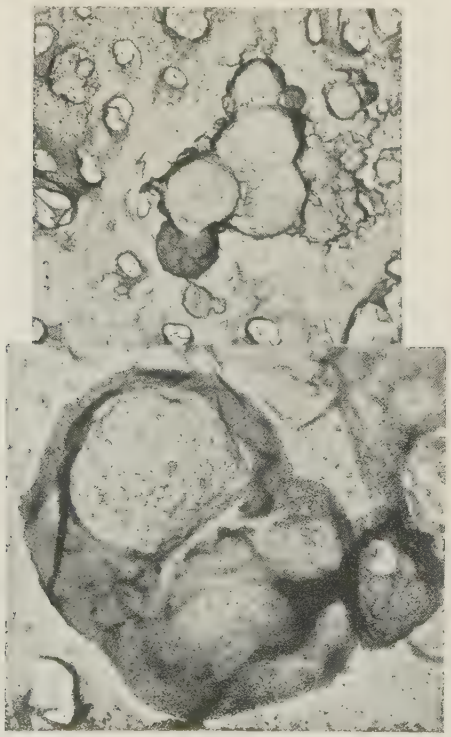


Abb. 1

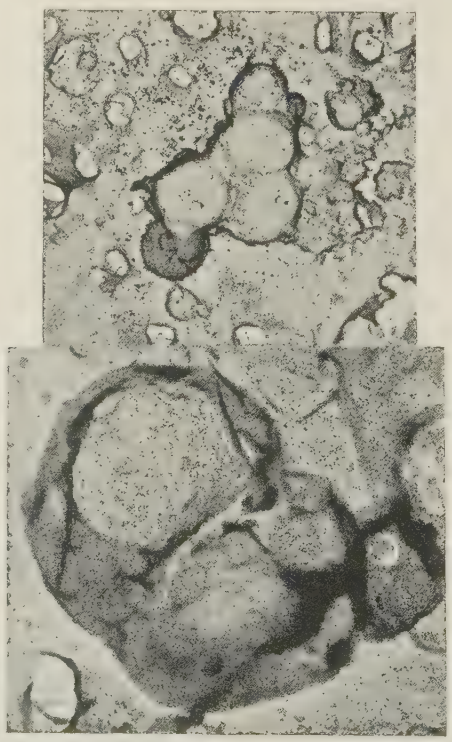


Abb. 2

Abb. 1 und 2. Membranfilter Typ Coli, Kohlehülle von der Oberfläche. Elektronenmikroskopische Stereoaufnahmen von blasenartigen Erhebungen

Abb. 1. Blick auf die Porenoberfläche, 3100:1

Abb. 2. Pseudoskopisches Bild; Blick vom Inneren des Filters gegen die abgehobene Filteroberfläche, 12500:1

geringe — Fähigkeit zur Lösung des Dispergens besitzt.

Die zweite der beiden Möglichkeiten scheint mir darum besonders verständlich zu sein, weil die Bildung dieser dünnen Membranen nur an jenen Fehlstellen festgestellt werden konnte, während an allen normalen Poren der Filteroberfläche keine derartigen Anzeichen zu erkennen sind, obwohl auch hier eine Verflüchtigung des Tröpfcheninhaltes stattgefunden haben mußte.

Andere unregelmäßige Stellen zeigen den Austritt der Flüssigkeit in weit stärkerem Umfange, so daß stalagmitenförmige Gebilde (Abb. 3a—c) oder auch lavaähnliche Überschwemmungen (Abb. 4a—c) entstanden sind. Hierdurch können große Felder von Poren verschüttet und wieder verschlossen worden sein, die bereits normal gebildet waren.

Es handelt sich also in diesen Fällen um einen zeitlich späteren Vorgang, der wahrscheinlich dadurch ausgelöst wurde, daß nach Ausbildung und Verfestigung der Oberflächenhaut mit ihren Poren erst nachträglich durch die Vereinigung vieler Hohlräume im Innern des Filters eine relativ große Flüssigkeitsmenge plötzlich an die Luft gepreßt wurde und hier sofort verdampfen konnte. Sie wird also Zeit gehabt haben, um Spuren der bereits verfestigten Filtersubstanz aufzulösen. Erst nach der Verflüchtigung sind diese Spuren

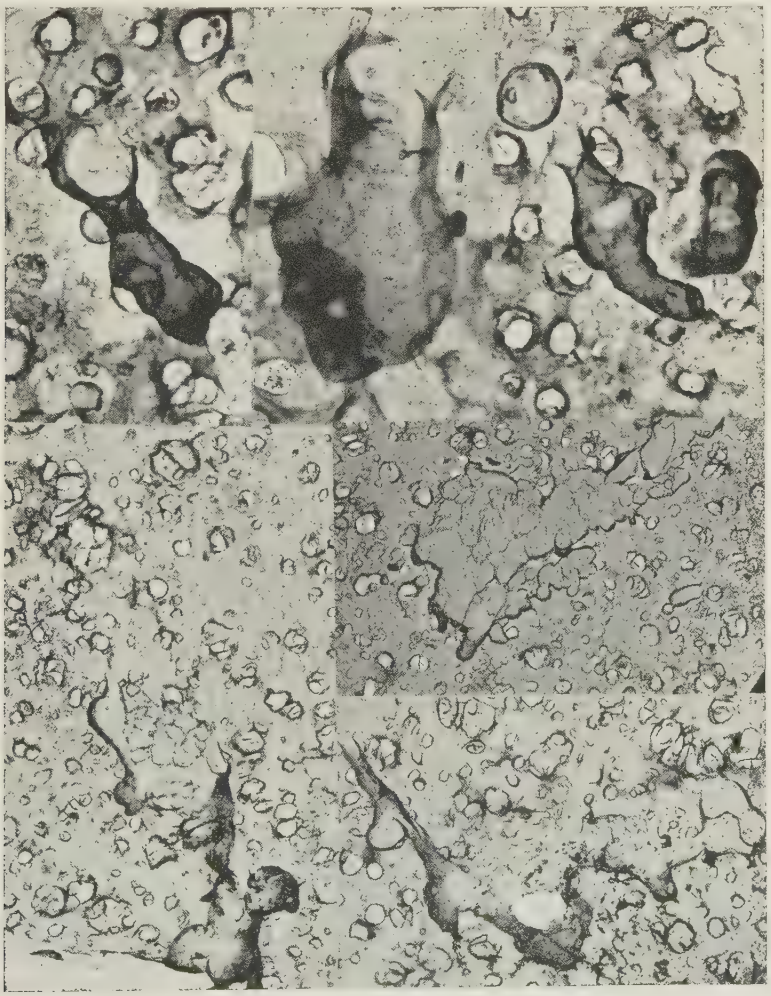


Abb. 3a—c

Abb. 4a—c

Abb. 3 und 4. Membranfilter Typ Coli; Kohlehülle von der Oberfläche. Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Abb. 3. Blasenartige Erhebungen; a) 2600:1, b) 6200:1, c) 2600:1

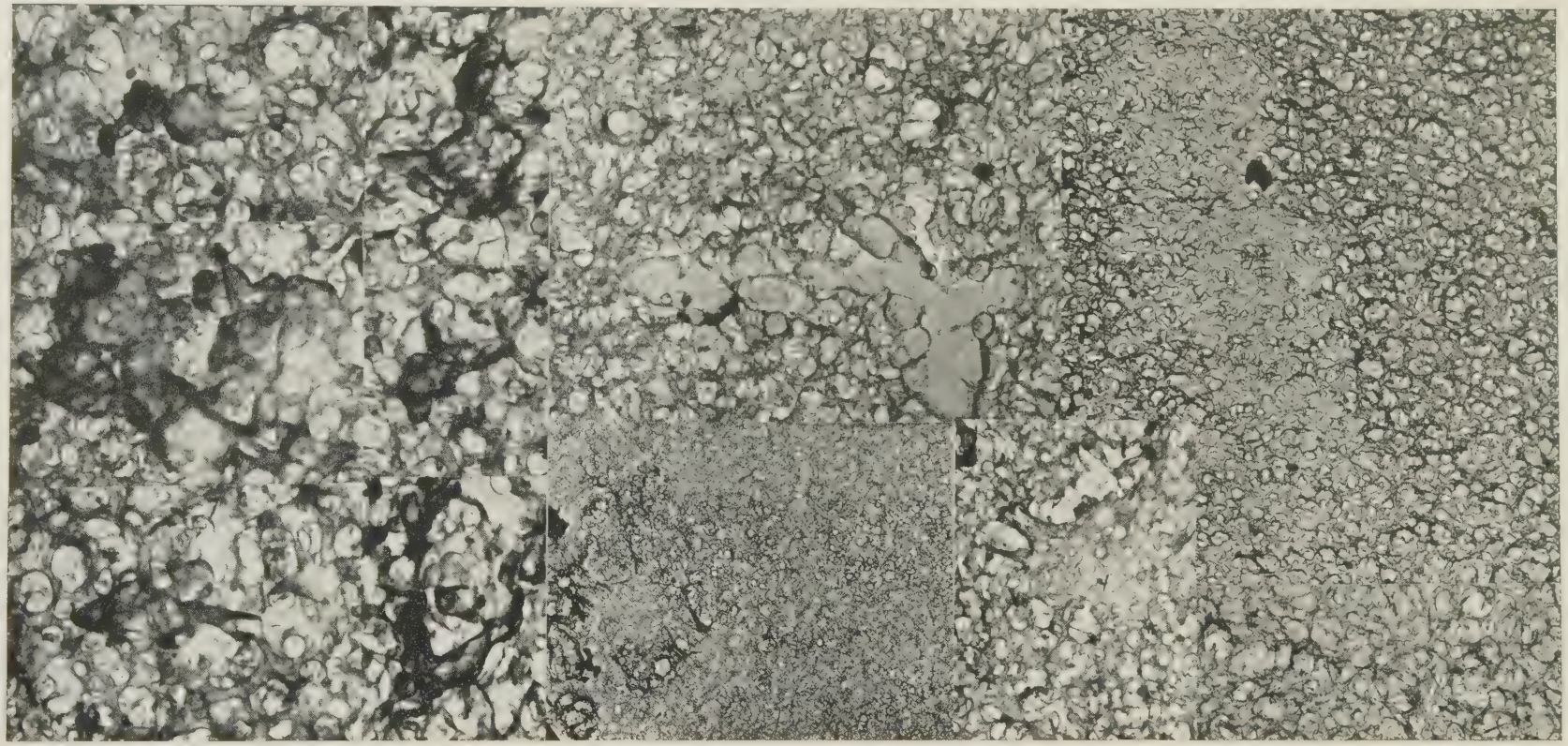
Abb. 4. Spuren von ausgelaufenen Tropfen; a) 1750:1, b) 1000:1, c) 1750:1

Abb. 5 bis 8 und 10. Membranfilter Typ Coli; Kohlehülle von der Unterseite. Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Abb. 10a f. Sechs verschiedene blasenartige Ausweitungen im Inneren des Filters, 2600:1

Abb. 8. Große, ineinandergeflossene Hohlräume im Inneren des Filters, 1750:1

Abb. 5. Abweichende Strukturen, 1750:1



↑ Abb. 10 d, e, f

↑ Abb. 10 a, b, c

Abb. 9. Atollähnliche Gruppierung großer Hohlräume in einem feinerporigen Filter zum Vergleich, 1750:1

Abb. 7. Abweichende Strukturen, 1750:1

Abb. 6. Perlschnurähnliche Aneinanderreihung von Blasen aus dem Inneren des Filters, 1750:1

zurückgeblieben, liegen aber nun nicht mehr an den ursprünglichen Stellen, sondern werden an „sekundärer Lagerstätte" abgesetzt. Hierdurch kommt es leicht zu nachträglichen Überschichtungen und Verklebungen von bereits vorhandenen Poren mit einem entsprechenden Einfluß auf den Filtrationsprozeß.

Große Hohlräume im Inneren des Filters sind gelegentlich auf den Aufnahmen zu sehen (Abb. 6 und 8). Leider können wir durch die relativ geringe Tiefenschärfe des Elektronenmikroskops bisher noch nicht die gesamte räumliche Ausdehnung dieser Hohlräume verfolgen. Daher bleibt auch die Frage unbeantwortet, ob von ihnen her Ausführgänge bis zur Oberfläche vorhanden sind. Wir müssen auf jeden Fall die Möglichkeit offen lassen, daß mitunter derartige Kanäle mit weiterem Durchmesser auftreten. Ob diese Kanäle jedoch für die Filtration wirksam sind, kann nicht entschieden werden, da es des Nachweises bedürfte, daß sie das Filter in seiner gesamten Dicke von einer Fläche zur anderen uneingeengt durchsetzen. Dieser Beweis ist bisher noch nicht erbracht worden.

Sicherlich stellen die beschriebenen großen Hohlräume extreme Fälle dar, die schließlich auf ähnliche Erscheinungen zurückzuführen sind, wie wir sie von der Oberflächenschicht her kennenlernten; denn auch im Inneren können blasenartige Ausweitungen beobachtet werden (Abb. 10a—f).

In einer vorhergehenden Mitteilung (3) behauptete ich, daß die eigentliche Unterfläche des Membranfilters während der Herstellung an der Glasunterlage haften bliebe, so daß die Unterseite bereits einen Blick in die Innenstruktur des Filters böte. Auch hier treten gelegentlich Unregelmäßigkeiten auf, die in einigen seltenen Zonen einen abweichenden Aufbau erkennen lassen (Abb. 5 und 7). Es ist mir bisher nicht möglich, hierfür eine einleuchtende Erklärung zu bieten. Vielleicht spielen Ungleichmäßigkeiten auf der Unterlage eine entscheidende Rolle. Da es sich in allen diesen Fällen um Strukturen handelt, die weit unter dem Auflösungsvermögen des Lichtmikroskops liegen, können wir kaum mit einer Verunreinigung von Staub- oder anderen Fremdteilchen rechnen. Um so schwieriger wird aber auch die Deutung, da uns nur jene Erscheinungen leicht verständlich werden, die sich innerhalb der unseren Sinnesorganen zugänglichen Größenordnungen abspielen.

Bei der Durchsicht aller unserer Aufnahmen drängt sich der Eindruck auf, daß die unregelmäßigen Stellen in ihrer Häufigkeit bei jedem Filter verschieden sind. Die Ursache hierfür kann sowohl in der Beschaffenheit der Ausgangslösung liegen als auch in dem Ablauf des Herstellungsganges. Nach meiner Vermutung wird als wesentlichster Faktor sicherlich das Makro- und Mikroklima zu betrachten sein, das während der Fabrikation in dem Raume herrschte. Temperatur, Feuchtigkeit und Sättigungsgrad der Luft an verdampfbaren Stoffen müssen von ausschlaggebender Bedeutung für die gleichmäßige Ausbildung der Filter sein; denn die Größe des Dampfdruckes beeinflußt die Geschwindigkeit des Trocknungsprozesses.

Zur weiteren Vervollkommnung der Membranfilter würde es notwendig sein, die Filtermasse unter verschiedenen Klimabedingungen erstarren zu lassen. Hierbei wird es nicht nur auf eine Kontrolle des allgemeinen Luftkörpers im Fabrikationsraum ankommen, sondern vor allem auch auf jene mikroklimatischen Verhältnisse, die unmittelbar über dem Filter während des ganzen Prozesses herrschen.

Zusammenfassung

Elektronenmikroskopische Stereoaufnahmen der verschiedenen Typen von Membranfiltern (Membranfiltergesellschaft, Göttingen) lassen immer wieder unregelmäßige Strukturen erkennen.

Aus der Oberfläche des Filters heraus erheben sich häufig Vorwölbungen als einzelne Blasen, als Gruppen von Blasen, als stalagmitenförmige Gebilde oder auch als lavaähnliche Überschwemmungen, deren Entstehung durch das Austreten der flüssigen und sich an der Luft verflüchtigenden Phase bei der Herstellung zu verstehen ist.

Auch im Innern des Filters werden gelegentlich große Hohlräume beobachtet. Es muß vermutet werden, daß sie Ausflußkanäle zu den Oberflächenstrukturen hin besitzen, die im elektronenmikroskopischen Bild jedoch noch nicht festgestellt werden konnten.

Literatur

1) Helmcke, J.-G., Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Strukturen verschiedener Membranfilter. Zbl. Bakt. I Orig., **159**, 308—310 (1953).

2) Helmcke, J.-G., Nachweis des Porensystems einiger Membranfilter. Optik **10**, 147—149 (1953).

3) Helmcke, J.-G., Neue Erkenntnisse über den Aufbau von Membranfiltern. Kolloid-Z. **135**, 29 (1954).

Aus der Forschungsstelle für Mikromorphologie in der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Membranfiltern nach Filtrationen

Von J.-G. Helmcke

(Eingegangen am 28. Dezember 1953)

Im Anschluß an die Untersuchungen über die Struktur der fabrikneuen, ungebrauchten Colifilter (1, 2, 3), wie sie uns in dankenswerter Weise von der Membranfiltergesellschaft (Sartorius-Werke) in Göttingen zur Verfügung gestellt wurden, prüften wir Filter desselben Typs und desselben Herstellungsganges auf elektronenoptisch sichtbare Veränderungen, die durch Filtrationen bewirkt würden; denn sowohl im Forschungslaboratorium der Membranfiltergesellschaft als auch bei uns wurde immer wieder beobachtet, daß sich die Filtrationsgeschwindigkeit im Laufe der ersten Zeit deutlich ändert, bis sie sich auf eine etwa gleichbleibende Größe eingespielt hat. Es lag daher die durchaus begründete Vermutung nahe, daß während dieser Zeit entsprechende Veränderungen an der Oberflächenschicht oder an den Innenstrukturen hervorgerufen würden.

Zur Klärung dieser Erscheinungen stellten wir folgende Parallelversuche mit dem gleichen fabrikneuen, ungebrauchten Ausgangsmaterial an:

a) Ein Filter wurde in das gebräuchliche Filtrationsgerät so eingelegt, daß das Wasser (200 cm^3 aqua bidestill.) von seiner Oberfläche her durch das Filter gesaugt wurde.

b) Ein anderes Filter wurde umgekehrt eingelegt, so daß das Wasser (200 cm^3 aqua bidestill.) von seiner Unterseite her durch das Filter gesaugt wurde.

c) Ein weiteres Filter diente zur Kontrolle; es wurde also keinem Filtrationsprozeß ausgesetzt.

Alle drei Filter wurden anschließend in völlig gleichem Präparationsgange weiterbehandelt (Trocknung, Kohlehülleverfahren(4)). Zur elektronenmikroskopischen Untersuchung gelangten von jedem Filter sowohl Oberfläche als auch Unterseite. Die Versuche wurden einige Male wiederholt und jeweils in mehreren Präparaten geprüft.

Trotz genauer Durchsicht der Aufnahmen konnten keine elektronenoptisch sichtbaren Veränderungen in der Struktur der Membranfilter festgestellt werden.

Dieses Ergebnis entspricht nicht unseren Erwartungen, da wir in Trockensubstanzbestimmungen je nach den vorangegangenen Behandlungen recht erhebliche Unterschiede gefunden hatten (s. Tab. 1).

Die großen Gewichtsdifferenzen zwischen unvorbehandelten Filtern (Versuch 1) einerseits und den mit H_2O, verdünnter NaOH oder H_2SO_4 behandelten Filtern (Versuch 3 - 8) andererseits deuteten darauf hin, daß durch den Filtrationsprozeß irgendwelche Stoffe ausgewaschen werden, zumal bei ungenügender Flüssigkeitsmenge auch nur entsprechend geringere Verluste an Trockensubstanzgewichten beobachtet wurden (Versuch 2).

Tabelle 1

Trockensubstanzen (in %) verschieden behandelter Membranfilter (bei 60°)

		Mittelwert
1) unvorbehandelt	90; 88; 89; 86; 89; 89; 88; 88; 94	89
2) wenige cm^3 H_2O filtriert	76,2; 84,5; 78,0	79,6
3) 10 cm^3 H_2O filtriert	57,0; 58,2; 58,1; 57,8	57,8
4) 200 cm^3 H_2O filtriert, dann 24 Std. in H_2O gelassen	59,9; 57,8; 59,5	58,8
5) 10 Minuten in 2% NaOH, unter fließendem H_2O gewaschen, 10 cm^3 H_2O filtriert, 24 Std. in H_2O gelassen	57,0; 56,6; 58,0	57,2
6) 10 Minuten in 4,9 gewichtsprozentiger H_2SO_4 (dann weiter wie 5)	56,6; 58,0; 58,3	57,6
7) 2×20 Min. in bidestilliertem H_2O gekocht	57,0; 56,3; 56,3	56,5
8) durch 10 Filter je 100 cm^3 H_2O filtriert	57,8	57,8

Um die ausgewaschenen Substanzen bestimmen zu können, wurde das Wasser aus dem Versuch 8 gesammelt und bei 60° eingeengt. Als Rückstand blieb eine hellgelbe, viskose Flüssigkeit, die etwa 35%, bezogen auf die Einwaage des unvorbehan-

delten Filters, ausmachte. Nach dem Urteil von Herrn Dr. K.-H. Maier wird es sich vornehmlich um Glyzerin handeln; die geringen Mengen und die Bedeutungslosigkeit dieser Substanz für den Filtrationsprozeß lohnten eine qualitative Analyse nicht. Für die Annahme von Glyzerin spricht auch die Beobachtung, daß nach 20 Minuten langem Stehen an der Luft bei dem Versuch 2 noch eine Gewichtszunahme von 1% erfolgte, während bei dem Versuch 3 das Gewicht konstant blieb. Da die Nitrozellulose des Filters nicht hygroskopisch ist, kann nur das Glyzerin wirksam gewesen sein.

Es sei nochmals besonders hervorgehoben, daß elektronenoptisch keine Unterschiede zwischen den unvorbehandelten und den ausgewaschenen Filtern bestehen, obwohl mit dem Kohlehülleverfahren selbst dünne Glyzerinschichten noch hätten festgestellt werden müssen, weil Glyzerin im Vakuum bei Zimmertemperatur nicht verdampft.

Auf Anregung von Herrn Dr. K.-H. Maier prüften wir weiterhin die Frage, ob die erheblichen Abweichungen in der Filtrationsgeschwindigkeit, die er im Forschungslaboratorium der Membranfiltergesellschaft in Göttingen zwischen ungekochten und gekochten Filtern festgestellt hatte, auch elektronenoptisch wahrnehmbar seien. Auch diese Präparate ließen keine strukturellen Unterschiede erkennen. Die verschiedenen Filtrationsgeschwindigkeiten können demnach nicht auf morphologischen Veränderungen beruhen.

Zusammenfassung

Elektronenmikroskopisch ließen sich keinerlei Unterschiede in Membranfiltern (Membranfiltergesellschaft Göttingen) eines Typs (Coli) feststellen, die nach den abweichenden Filtrationsergebnissen zu erwarten waren.

Literatur

1) Helmcke, J.-G., Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Strukturen verschiedener Membranfilter. Zbl. Bakt. I Orig., **159**, 308—310 (1953).
2) Helmcke, J.-G., Nachweis des Porensystems einiger Membranfilter. Optik **10**, 147—149 (1953).
3) Helmcke, J.-G., Neue Erkenntnisse über den Aufbau von Membranfiltern. Kolloid-Z. **135**, 29 (1954).
4) König, H., Die Rolle der Kohle bei elektronenmikroskopischen Abbildungen. Naturwiss. **35**, 261—265 (1948).

Stoffbeanspruchung und innere Dämpfung bei Rückprallversuch

Von E. Schreuer (Braunschweig)

(Eingegangen am 1. Februar 1954)

In einer früher unter dem gleichen Titel erschienenen Arbeit[1]) wurde über Messungen der Rückpralldämpfung mit einem Kugelpendel an einigen technischen Gummimischungen berichtet. Nach der Hertzschen Theorie des Kugelstoßes läßt sich bei Kenntnis der Kugeldaten und der Stoßzeit nicht nur der wirksame Elastizitätsmodul, sondern auch die im Augenblick der maximalen Eindringtiefe vorliegende, über die Fläche der Berührungskalotte gemittelte Stoffbeanspruchung ermitteln. Sie erweist sich als proportional zur 2/5-Potenz der Stoßgeschwindigkeit V.

Die als Funktion von $V^{2/5}$, d. h. als Funktion der mittleren Beanspruchungsamplitude aufgetragenen, experimentell ermittelten relativen Rückprallhöhen erfüllen in mehr oder weniger guter Näherung eine theoretische Erwartung, nach der die Rückprallhöhen mit wachsender Stoffbeanspruchung kleiner werden und einem von der Dispersionsstufe des Elastizitätsmoduls abhängigen Grenzwert zustreben sollten[2]). Als Voraussetzung für dieses Verhalten gilt, daß der Rückprallversuch in einem Zustandsgebiet des Stoffes durchgeführt wird, in welchem die Versuchszeit (Stoßzeit) als klein gegenüber der Relaxationszeit, bzw. dem Durchschnitt der spektral verschmierten Relaxationszeiten angesehen werden kann. Diese Voraussetzung wurde in der erwähnten Arbeit als erfüllt angesehen, da die experimentell ermittelten Stoßzeiten für alle Proben kleiner als 5×10^{-3} s gefunden und andrerseits im statischen Belastungsversuch Nachwirkungszeiten der Größenordnung von Minuten beobachtet wurden.

Die Frage, ob bei einer Stoßbeanspruchung Stoßdauer und Relaxationszeit von gleicher oder verschiedener Größenordnung sind, läßt sich bekanntlich durch eine Unter-

suchung der Temperaturabhängigkeit der inneren Dämpfung prüfen; die Verluste werden bei Übereinstimmung beider Zeiten maximal. Eine nachträglich vorgenommene Erweiterung der Meßanordnung gestattete eine Variation der Meßtemperatur im Bereich von 0 bis 50 °C. Die Temperaturabhängigkeit der Rückprallhöhen ließ nunmehr erkennen, daß die früher gemachte Voraussetzung, es seien die Stoßdauern als klein gegenüber der mittleren Relaxationszeit anzusehen, nicht erfüllt ist. Vielmehr erwies sich der Temperaturkoeffizient der Verluste bei Zimmertemperatur für alle untersuchten Proben als mehr oder weniger negativ, ein Zeichen, daß die Relaxationszeit die Größenordnung der Stoßzeit bereits erreicht bzw. unterschritten hat.

Die in den genannten Arbeiten gezogene Folgerung, die bei Beanspruchungszunahme beobachtete Abnahme der Verluste sei allein auf die Existenz der postulierten inneren Materialvorspannung zurückzuführen, besteht daher nicht zu Recht. Vielmehr muß angenommen werden, daß die Verlustabnahme hier vorwiegend durch die Änderung des Quotienten aus Stoßzeit und Relaxationszeit bewirkt wird. Nach der Hertzschen Theorie verändert sich die Stoßzeit im untersuchten Beanspruchungsintervall etwa um den Faktor 2,5.

Die bei einer einzigen Temperatur beobachteten Effekte reichen daher zum experimentellen Nachweis der inneren Materialspannung nicht aus; sie bedürfen der Untersuchung in einem genügend großen Temperaturintervall.

[1]) E. Schreuer, Kolloid-Z. **132**, 75 (1953).
[2]) E. Schreuer, Z. Naturforschg. **8a**, 322 (1953).

Patentbericht

Absorptionsvorgänge bei Gaswaschung und Destillationen

Von Bruno Waeser (Elmshorn bei Hamburg)

(Eingegangen am 18. Dezember 1953)

Nachdem an dieser Stelle (1) die Ionenaustauscher und die Adsorption bereits referiert worden sind, soll im Folgenden die Adsorption kurz besprochen werden. Dabei sollen Grenzgebiete, wie die Licht- oder Energieabsorption einerseits und die Absorptionskälteerzeugung andererseits ausgeschlossen bleiben, um den Rahmen dieses Querschnitts nicht zu überspannen. Aber auch Überschneidungen mit der Absorption bei Schwimmaufbereitung oder Wirbelschichtverfahren, mit der Gastrennung, mit der Destillation oder Extraktion, mit der Wiedergewinnung von Lösungsmitteln bzw. mit Meßgeräten werden nur am Rande und nur soweit berührt, wie sie grundsätzlich oder apparativ wichtig erscheinen. Die Durchsicht der Literatur zeigt, daß sich die Haupt-Fortschritte in früheren Jahrzehnten vor allem in den Patenten spiegeln, wobei man ungezwungen und generell Tauchrohr-Zwischenwand-Gefäße, Kolonnen mit Zwischenböden, Rieseltürme und Wäscher mit Bewegungselementen unterscheiden kann, während sie in der letzten Zeit vornehmlich in Grundlagenforschungen bzw. in daraus resultierenden verfahrenstechnischen Verfeinerungen liegen. Es wird sich also im nachstehenden Bericht im wesentlichen um einen Überblick über die Gasabsorption handeln, die in ihren verschiedenen Zweigen eine technisch außerordentlich wichtige und an Bedeutung noch immer zunehmende Rolle spielt, wobei hier nicht die chemische Seite (also z.B. die Zusammensetzung der Lösungen für Gasentschwefelung), sondern allein die technisch-apparative im Vordergrund steht. Selbst auf dem Gebiete der in einem gesonderten Abschnitt behandelten Füllkörper, die noch vor 25 Jahren stark umkämpft und umstritten waren, ist die Erreichung eines gewissen Beharrungszustandes deutlich festzustellen.

Technische Grundlagenforschungen und Berichte

Unter Hinweis auf die Zusammenfassung und Literaturnachweisungen z.B. bei J. H. Perry (2), B. Waeser (3), F. Jähne (4) und F. A. Henglein (5) bzw. in den einschlägigen Kapiteln der Sammelwerke von W. L. Badger - W. L. McCabe (Elemente der Chemie-Ingenieur-Technik), A. Eucken - K. Jakob (Chemie-Ingenieur), E. Berl (Chemische Ingenieur-Technik), J. Kieser (Handbuch der Chemisch-Technischen Apparate), L. H. Walker (Principles of Chem. Engng.), R. E. Kirk - D. F. Othmer (Chem. Tech. nology), K. Winnacker - E. Weingaertner (Chem-Technologie) und F. Ullmann - W. Foerst (Techn. Chemie) (6) finden, seien die recht guten Sonderfortschrittsberichte von H. V. Carlson (7), R. L. Pigford (8), K. Thormann (9), K. Bratzler (10) und in etwas auch von R. Jowitt bzw. H. H. Jones (11) angezogen.

Auf einen Beitrag von H. D. Frazier mit A. L. Kohl (12) über die selektive Absorption von Schwefelwasserstoff aus Gasen mit Methyldiäthanolamin (auch in Verbindung mit Diäthylenglykol) bzw. mit Triäthanolamin sei besonders hingewiesen, weil diese Methode in der modernen Technik hervorragende Bedeutung erlangt hat. Nach F. Rosendahl (13) kann übrigens auch Ammoniak mit Vorteil zur Entschwefelung von Gasen im Waschverfahren eingesetzt werden. H. L. Schulman und M. C. Molstad verbreiten sich (14) über Gasblasensäulen ohne Füllkörper, die für viele Zwecke besonders wirksam sind. Das Gas strömt dabei durch eine poröse Bodenplatte in feiner Verteilung in die stetig nach unten fließende Absorptionsflüssigkeit ein. Die Arbeit von D. W. van Krevelen und P. J. Hoftijzer (15) über den Massenübergang in Film-

Reaktoren muß besonders erwähnt werden, weil sie gute Messungen über das Verhalten von Gasen in Absorptionssäulen mit benetzter Wand bringt. Es werden theoretische Gleichungen abgeleitet, die für das laminare Fließen besonders interessant sind. Der Einfluß der beginnenden Turbulenz auf die Gasabsorption wird berücksichtigt. A. N. Ternowskaja und A. P. Belopolski würdigen die Absorption von Gasen in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen. Sie betrachten die Absorptionsgeschwindigkeit von Schwefeldioxydgas in Wasser bei verschiedenen Berieselungsstärken. Die Oberflächenspannung der absorbierenden Flüssigkeit spielt dabei eine wichtige Rolle (16). Die Veröffentlichung von Ch. F. Sanderson und A. S. Glendening (17) ist bemerkenswert, weil sie sich auf die Planung von Anlagen zur Verarbeitung von Erdöl bezieht, für die die hier betrachteten Verhältnisse von Bedeutung sind.

R. W. Houston und Ch. A. Walker (18) leiten die Gesamt-Gasfilmkoeffizienten für die Absorption von Ammoniak, Methanol, Alkohol und Aceton aus einem Luftstrom durch Wasser in Rieseltürmen ab. Die Einzelkoeffizienten steigen außer bei sehr hoher Belastung mit der Diffusionsgeschwindigkeit der zu absorbierenden Stoffe an. A. E. Surosky und B. F. Dodge untersuchen den Einfluß des Diffusionsvermögens auf die Adsorption durch Gas-Flüssigkeits-Filme in Fülltürmen (19). Oberhalb einer bestimmten Verdunstungsgeschwindigkeit für Wasser, Methanol, Benzol usw. wird der Gas-Flüssigkeits-Übergang von der Geschwindigkeit der Flüssigkeit unabhängig. Wenn auch für Labor-Untersuchungen bestimmt, so ist die von H. J. Strauss (20) angegebene Apparatur zur Untersuchung von Gasabsorptionen in Fülltürmen, erläutert am Beispiel der Lösung von Kohlensäure in Wasser, auch für Betriebszwecke von einiger Bedeutung. W. I. Dall und M. A. Witkina (21) beschäftigen sich mit der Geschwindigkeit des Aufstiegs der Gasblasen beim Durchleiten durch Absorptionsflüssigkeiten. Die Deformation der Gasblasen wächst mit ihren Durchmessern und mit dem Auftreten von Wirbelbewegungen. A. G. Leibusch und A. L. Schnejersson verbreiten sich im einzelnen über die Absorptionsgleichgewichte, die beim Lösen von Schwefelwasserstoff bzw. seinen Gemischen mit Kohlensäure in Äthanolaminen auftreten (22). Von P. S. Epstein und M. S. Plesset werden Näherungsgleichungen für die Berechnung der Stabilität von Gasblasen in Flüssigkeiten unter besonderer Berücksichtigung von Lösungsgeschwindigkeiten und Diffusionen abgeleitet (23). Ein Beitrag von S. Weller und W. A. Steiner (24) bezieht sich auf einige technische Gesichtspunkte für die Trennung von Gasen, soweit sie mit der fraktionierten Durchlässigkeit von Membranen zusammenhängen. Äthylcellulose scheint für die Trennung von Luft am besten und Polystyrol für die Abtrennung von Helium und Wasserstoff aus Gasmischungen am geeignetsten zu sein. Daß bei der Absorption auch die Adsorption von unlöslichen Dämpfen an Wasseroberflächen eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen kann, zeigen R. H. Ottewill und D. C. Jones (25) am Beispiel des Hexans. C. H. G. Hands, F. R. Whitt und K. S. Gregory (26) arbeiten über den Druckabfall in Füllkörperkolonnen, den sie an Hand von Formeln vergleichen, wobei die Abhängigkeit von der Viskosität mit in den Kreis der Betrachtungen einbezogen wird. Die Forschungen von M. Sch. Gelfman (27) über den Einfluß von Temperatur und Gaskonzentration auf die Absorption von Schwefeltrioxyd durch Schwefelsäure-Salpetersäure-Gemische ist an dieser Stelle nur deswegen von Bedeutung, weil sie auch den Einfluß der Nebelbildung mitberücksichtigt. Auch die Untersuchung von W. M. Gaylord (28) über die Wichtigkeit der Temperaturkontrolle in Dünnschicht-Riesel-Absorbern der Salzsäureindustrie ist hier nur von beiläufigem Interesse.

Weiter oben wurde bereits ein Beitrag von A. N. Ternowskaja und A. P. Belopolski (16) über die Rolle der Adsorption bei der Gasabsorption erwähnt. Ein zweiter Beitrag (29) der genannten Forscher bezieht sich auf die Mitwirkung von Mitteln wie Sulfanol, Mersolat und Nekal bei der Aufnahme von Schwefeldioxyd in Wasser. Netzmittel der erwähnten Art begünstigen natürlich das Entstehen von inneren Adsorptionsschichten. Auch A. G. Leibusch und A. L. Schnejersson (22) lassen der zuerst erwähnten Mitteilung eine zweite (30) über die Absorptionsgleichgewichte von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure in Äthanolaminen folgen, die jedoch apparaturtechnisch von geringerer Bedeutung ist. Sehr interessant ist dagegen die Untersuchung die von L. I. Agarew (31) über die Absorptionsgeschwindigkeit in horizontalen mechanischen Skrubbern mit kleiner Umdrehungszahl ausgeführt ist. Bei 16—52 Umdrehungen pro Minute nähern sich die Absorptionswerte von Kohlensäure und Ammoniak in Wasser den Werten für die Füllskrubber. Sie liegen aber viel niedriger als bei den Zerstäubungs- oder Tauchgeräten. R. A. King (32) berichtet über die Absorption von Schwefeldioxydrestgasen der Sinterröstung in Trail durch Ammoniak. In geeigneten Apparaturen gelingt es auf diese Weise, den Verlust auf 9% des gesamten Restschwefels hinunterzudrücken.

M. Ch. Kischinewski hat über die Kinetik der Absorption unter den Bedingungen einer intensiven Durchmischung gearbeitet und eine allgemeine Gleichung abgeleitet, die für den gesamten Turbulenzbereich Gültigkeit hat, wenn der Vorgang von Reaktionen erster Ordnung begleitet wird. Bei kleiner Turbulenz übt der partielle Gasdruck auch nur geringen Einfluß auf die Absorptionsgeschwindigkeit aus (33). Die Veröffentlichung von T. Hobler (34) über die Wirkungsweise von Absorptionseinrichtungen für Stickoxyde ist bemerkenswert, weil sie Rückschlüsse auf die Vorgänge in Salpetersäure-Kondensationstürmen zu ziehen gestattet. R. L. Pigford und C. Pyle (35) beschreiben typische Ausführungsformen von Sprühabsorptionsanlagen, die aus 2 Sprühkammern verschiedener Höhe mit je 1 m Durchmesser bestehen. In der Nähe der Sprühdüsen sind Absorption und Wärmeübertragung am größten, weil dort die Tropfenoberflächen noch frisch sind. In hohen Türmen ist die Absorption wegen der starken Wandbenetzung an sich geringer, wächst aber mit der Flüssigkeitsgeschwindigkeit und der feineren Verteilung. A. E. Alexander (36) gibt einen allgemeinen Überblick über die Zusammenhänge zwischen Oberflächenchemie und Kolloiden. Die Methodik von Untersuchungen an Grenzflächen wird besprochen. Die Arbeit bezieht sich zwar auf biologische Systeme, ist aber im übertragenen Sinne auch für technische Verhältnisse nicht ohne Bedeutung. Sehr wichtig ist der Beitrag von M. Myles, J. Feldman, I. Wender und M. Orchin über die Trennwirksamkeit verschiedener Füllungen in Unterdruck-Destillationskolonnen. In einer Trennsäule werden Berl-Sattelkörper, Glasspiralen, Glaskugeln usw. geprüft. Letztere geben bei allen Drucken den größten Druckverlust, während die dreifach gewundenen Spiralen am besten abschneiden. Aus den Ergebnissen scheint hervorzugehen, daß die Bodenwerte bei mittlerer Rücklaufgeschwindigkeit und etwa 200 mm Hg Gesamtdruck ein Minimum durchlaufen. N. I. Smirnow und Li De Ep (38) untersuchten Schwebeschichten von kugelförmigen Teilchen und zwar insbesondere die Bewegung von Körpern in einem solchen Medium. Es werden Gleichungen für Reynoldsche Zahlen von 7—360 abgeleitet. Auch die Forschungen von R. Dubrisay (39)

über die Fraktionierung kompliziert zusammengesetzter Flüssigkeiten durch Zerschäumen ist insofern aufschlußreich, als sie die Adsorption an der Oberfläche von Schaumblasen berücksichtigt. Chr. J. Geankoplis, P. L. Wells und E. L. Hawk berichten über die Extraktionsvorgänge in einem Versuchsberieselungsturm (40). Von D. W. van Krevelen (41) rührt ein Überblick über Probleme und Versuchsergebnisse auf dem Gebiet der Gasabsorption her. Es wird speziell die physikalische bzw. chemische Absorption und der Massenübergang behandelt. C. A. G. Hands und F. R. Whitt (42) setzen ihre Untersuchungen über den Entwurf von Füllkörper-Destillationskolonnen fort und ermitteln die zulässige Dampfgeschwindigkeit an Hand von Formeln, die, durch Versuche abgeleitet, zu recht guten technischen Werten führen. D. A. Pearson, L. A. Lundberg, F. B. West und J. L. McCarthy (43) verbreiten sich über die Absorption von Schwefeldioxyd in Wasser in einem Füllkörperturm. Es gelingt, die Absorption bei entsprechendem Lösungsmittelverhältnis fast vollständig zu machen und dabei eine zu 60—90% gesättigte Lösung zu erhalten. Die Ergebnisse dienen als Konstruktionsunterlagen für den Großbetrieb. Bei einer Betrachtung der Druckverluste bei Durchströmung von Füllkörpersäulen und Schüttgut mit und ohne Berieselung teilt W. Barth (44) die in der Praxis häufigsten Fälle in folgende zwei Gruppen. Säulen mit abgerundeten und solche mit scharfkantigen Füllkörpern, die näher geprüft werden, führen zu den gleichen Widerstandsbeiwerten. Für die Technik bestimmt ist eine Zusammenstellung von G. A. Dummett (45) über Auswahl und Bedienung von Destillationsanlagen, in der die gegenseitige Beeinflussung von Dampfgeschwindigkeit, Trennwirksamkeit, Strömungsrichtung, Druckverlust, Verkrustung, Stabilität usw. geprüft wird. Füllkörpersäulen lassen nur eine geringe Dampfgeschwindigkeit zu, Glockenbodenkolonnen haben dagegen einen großen Belastungsbereich mit annähernd gleicher Trennwirksamkeit.

H. v. Wartenberg (46) hat die Wasserabsorption durch schmelzende Oxyde näher untersucht. Oxydschmelzen gleich Al_2O_3, La_2O_3, BeO nehmen bei Temperaturen von etwa 200° C Wasser auf, das sie beim Abkühlen unter Spratzen und Aufquellen wieder abgeben. Die Arbeit erscheint hier wesentlich, um an diesem Beispiel zu zeigen, wie vielseitig die bei der Absorption zu berücksichtigenden Punkte sein können. Der Bericht von F. J. Zuiderweg (47) faßt verschiedene Veröffentlichungen über die Berechnung von Füllkörperkolonnen an Hand von mathematischen Formeln zusammen. M. Ch. Kischinewski und M. A. Kerdiwarenko (48) haben die Verhältnisse der Kohlensäureaufnahme durch Natronlauge in einem Propellerrührwerk mit großer Umdrehungszahl (120 —1800 Umdrehungen pro Minute) untersucht. Die Konstanz der Phasengrenzfläche, die auf der Einhaltung einer konstanten Viskosität der Flüssigkeit beruht, läßt sich durch entsprechende Wahl von Temperatur und Lösungskonzentration erreichen. Die Aktivierungsenergie beträgt 13200 cal. Der Beitrag von F. B. West, A. H. J. Herrman, A. T. Chong und L. E. K. Thomas (49) über Zusatzstoffe und Grenzflächen bei der Extraktion von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten ist nicht nur deswegen von Bedeutung, weil er über die Entstehung von Filmen berichtet, sondern auch wegen der Bestätigung von Einflüssen, die von solchen Kunststoffrohrleitungen ausgeübt werden können, deren Werkstoff Weichmacher an die Lösungen abgeben kann. Diesem Punkt ist also praktisch Bedeutung zu schenken. F. D. Mayfield und W. L. Church jr. (50) vergleichen verschiedene Extraktorkonstruktionen für die Behandlung von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten. Lochplatten erweisen sich als besonders gut geeignet. D. van der Sijde (51) will Stoffgemische in ihre Komponenten trennen und diese reinigen, indem er sich der Gegenstromverteilung bedient. Diese wird in allen jenen Fällen empfohlen, auf die die klassischen Verfahren nicht angewandt werden können. C. J. Geankoplis (52) bestreitet, daß die von Newman entwickelten Formeln für die Rieselturmextraktion ausreichen, um allen Verhältnissen der Praxis gerecht zu werden. Als ein weiteres Beispiel für die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die bei der technischen Absorption eine Rolle spielen können, sei die Untersuchung von L. I. Katzin und E. Gebert (53) angeführt, die sich mit der Absorption von HCl, LiCl, $LiNO_3$ usw. aus Acetonlösung durch Anionenaustauscher beschäftigt. Dabei ist wichtig, daß nicht etwa Ionen ausgetauscht werden, sondern daß das ganze Molekül aus der Lösung verschwindet. Wenn A. Bielański (54) über die Sorption von Wasserdampf an entwässertem Kalialaun referiert, dann ist auch diese Veröffentlichung ein neuer Beweis für die vie seitigen Möglichkeiten, die bei der Absorption zu beachten sind. G. Adolphi (55) faßt die Berechnungen von Füllkörperkolonnen mit Gegenstromaustausch zusammen. H. R. C. Pratt (56) stellt Konstruktionseinzelheiten von Füllkörperkolonnen für Absorption und Destillation in den Mittelpunkt einer interessanten und wichtigen Artikelfolge. Auch die Arbeit von H. C. Brown und J. D. Brady (57) über die Löslichkeit von Chlorwasserstoff bei tiefenTemperaturen ist in diesem Zusammenhang von allgemeiner Bedeutung, da sie gewisse Rückschlüsse auf die Betriebsweise der Salzsäurekondensation zuläßt. Letztere Verhältnisse werden von A. Schmidt (58) näher überprüft. Er gibt graphische Darstellungen, Formeln und Tabellen über die isotherme und die adiabatische Absorption von Chlorwasserstoff in Wasser.

Von G. King (59) stammt eine sehr gute theoretische Zusammenfassung, die sich mit allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Flüssigkeits-Film-Koeffizienten beim Stoffaustausch in Gasabsorptionstürmen mit berieselten Ringfüllungen beschäftigt. E. Kirschbaum und A. David (60) haben die Rektifikation verschiedener Gemische in Füllkörpersäulen bei Atmosphärendruck und bei Unterdruck untersucht. H. Stage und J. Juilfs (61) behandeln die Wirksamkeitsberechnung von Rektifizierkolonnen zur Trennung von Zweistoffgemischen. Von A. F. Orlicek und E. Sattler-Dornbacher (62) rührt eine neue Methode zur Berechnung von Rektifizierkolonnen her. Auch verschiedene Notizen über die Kontaktverbesserung zwischen zwei flüssigen Phasen (63) und über Wäscher für Gase mit hohen Staubgehalten (64) sind in vorliegendem Zusammenhang durchaus bemerkenswert. Das gleiche gilt für einen Bericht von S. Ergun (65) über die Flüssigkeitsströmung durch Füllkörpersäulen und über einen Salzsäureadsorber aus Kohlenstoffmassen von gesteigerter Kapazität (66). R. Auerbach (67) arbeitet über die Dispersion und die Feinzerteilung von Gasen, während W. Jost, L. Sieg und H. Brandt (68) die hohe Trennleistung von Kolonnen mit rotierenden Innenzylindern bei mäßigen Drehzahlen behandeln.

In das Gebiet der Absorptionsmittel führt die Arbeit von P. Hölemann und R. Hasselmann (69) über die Löslichkeit von Acetylen in Aceton abhängig von Druck und Temperaturen. Neuerdings ist im Dimethylformamid (70) ein Lösungsmittel von hervorragenden Eigenschaften bekannt geworden, das nicht nur Reste von Schutzfilmanstrichen der verschiedensten Art löst, sondern schon unter Normalbedingungen 33—37 Volumteile Acetylen auf einen Volumteil aufnehmen kann. Bei Raumtemperatur und 150 at steigert sich die aufgenommene Menge Acetylen auf 375 Volumteile. Weiter oben (71) ist mehrfach die Benutzung von Aminen zur

selektiven Absorption von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure erwähnt worden, daher ist eine Untersuchung von F. C. Riesenfeld mit C. L. Hughes (72) über Werkstoffkorrosionen in Glykolamin-Gaswäschern hier von besonderem Interesse. Kohlenstoffstahl wird sehr stark angegriffen. Die zweckmäßige Konstruktion von Wärmeaustauschern gestattet bei Vermeidung von zu hohen Temperaturen und von Sauerstoffüberschüssen die Korrosion in engen Grenzen zu halten. Chromstahl mit 0,5% Mo ist für Wärmeaustauscher gleich Edelstählen, Monel oder Inconel noch günstiger.

Es wurde schon eingangs erwähnt, daß die Hochflut der Arbeiten und Patente über Füllkörper im wesentlichen abgeflaut ist, so daß ein Hinweis auf frühere Beiträge des Verfassers (73) über Füll- und Waschtürme bzw. auf eine neueste Untersuchung von D. J. Kaufman und G. Thodos (74) über die wirksame Oberfläche und die äquivalenten Durchmesser handelsüblicher Füllkörper genügen mag. Die Vielzahl von Konstruktionen von Verteilerböden usw. in Kolonnen der verschiedensten Art steht ohnehin etwas außerhalb des eigentlichen Themas. Auch auf diesem Gebiet gibt es bis in die neueste Zeit hinein eine ganze Reihe von Einzelbeiträgen (75).

Apparative Absorptions-Patente (Deutschland) (76)

Das DRP 157 255/1902 bezieht sich auf die Gasabsorption unter Zerschäumung der Flüssigkeit, während das DRP 169 514/1904 die Gasadsorption in Dewar-Gefäßen mittels Holzkohle betrifft. Das DRP 289 161/1914 ist an sich ähnlicher Art. Nach DRP 303 261/1917 adsorbiert derjenige Natronkalk am besten, der aus geschmolzenem Ätznatron mit gebranntem Kalk in Mengen bis höchstens 25% hergestellt ist. Im DRP 418 032/1923 werden alkalische Auszüge von Humuskohlen und im DRP 499 316/1927 Gips in hochporöser Form als Absorptionsmittel vorgeschlagen. Gallertartige Mineralöl-Seifen-Zubereitungen bilden den Gegenstand des DRP 549 505/1930. Die Gemische von Kalziumnitrat mit Kalziumchlorid bzw. Kalziumhodanid sind nach Angaben in den DRP 624 842 und 625 418, beide von 1933, besonders wirksam. Auch Glykol ist gemäß DRP 642 505/1934 mit Vorteil brauchbar. Auf das Verkitten oberflächenaktiver Massen erstreckt sich das DRP 694 544/1939. Das DRP 747 957/1937 arbeitet mit Aktivkohle und absorbierenden Chemikalien, während das DRP 766 146/1940 Pottasche-Holzmehl-Massen bevorzugt.

Bereits das DRP 3211/1878 betrifft Absorptionsvorrichtungen aus Hordenkammern. Schraubenflügelsysteme sind nach DRP 14 900/1880 zum Behandeln von Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen besonders geeignet. Das DRP 15 213/1880 bezieht sich auf Rohrglockensysteme und das DRP 24 600/1883 auf Randtellersysteme; die DRP 34 398/1885 und 37 593/1886 betreffen Überlaufböden. Die DRP 35 126/1885, 40 625 bzw. 50 336, beide von 1889, sowie endlich 79 493/1894 behandeln Einzelheiten von Türmen mit Plattenböden, die unter der Bezeichnung Lunge-Rohrmann-Türme für die Schwefelsäureindustrie von bahnbrechender Bedeutung geworden sind (77). Auch die im DRP 39 900/1886 beschriebene Absorptionsflasche mit eingeschliffenem Rohr ist als Vorbild für zahlreiche spätere Konstruktionen in die Geschichte der Laboratoriumstechnik eingegangen. Eine dachrinnenartige Absorptionseinrichtung ist im DRP 48 283/1889 angegeben worden. Vom DRP 48 554/1889 werden Schlitzböden, vom DRP 63 036/1891 Rillenverteilungen und vom DRP 65 068/1892 Mischkammern mit Scheidewänden beansprucht. Auch ein Schöpfgefäßsystem zum Sättigen von Breien mit Gasen ist recht interessant (DRP 78 672/1893). Im DRP 79 128/1894 wird das Hindurchpressen von Gasen durch poröse Scheidewände empfohlen. Der Erfinder des DRP 80 765/1894 hält die Zerstäubung der Absorptionsflüssigkeit in den Gasraum hinein für besonders wirksam. Ein Spiralrohr-Drehtrommelsystem ist für das DRP 81 164/1894 kennzeichnend. Die Kegel- oder Zylindermantel-Apparaturen der DRP 78 749/1892, 92 793/1896, 104 567/1897 und 314 259/1916 sind unter der Bezeichnung Theisen-Wäscher allgemein bekannt und wichtig geworden.

Auf Düsensysteme bezieht sich DRP 96 228/1897 und auf die Anordnung von Füllkörpern im Innern von Reaktionstürmen DRP 106 118/1898. Im DRP 109 580/1899 werden Tropfring-Konstruktionen angegeben. Den von den DRP 140 998/1901, 188 276/1906, 241 009/1910 und 284 857/1913 beanspruchten Flüssigkeitsverteilern für Reaktionstürme kam eine Zeitlang in der Schwefelsäureindustrie erhebliche Bedeutung zu. Das DRP 175 793/1904 stellt eine besondere Ausgestaltung von Absorptionsgefäßen, das DRP 191 722/1906 eine Kammer-Rinnen-Anordnung und das DRP 193 401/1906 (DRP 204 289/1907) einen Steinzeugabsorber unter Schutz. DRP 205 963/1905 bezieht sich auf eine Salzsäure-Kühl-Absorptions-Apparatur, während das DRP 210 959/1907 ein trichterförmiges Mischgefäß schildert. Die in den DRP 215 096/1906, 222 192/1907 und 307 312/1917 beschriebenen Konstruktionseinzelheiten von Flüssigkeitsverteilern bzw. -zerstäubern sind ein integrierender Bestandteil von Petersen-Turmanlagen der Schwefelsäureindustrie. Die sogenannten Cellarius-Tourills der Salzsäuretechnik bilden den Gegenstand der DRP 224714/1908 und 232 864/1908. Auf die Anordnung der Öffnungen im Gaseintrittsrohr von Ammonsulfatsättigern erstreckt sich das DRP 228 546/1908. Das DRP 229 216/1907 ist durch die Kombination von Reaktionsgefäßen der Formiatsynthese mit Dampfkesseln bzw. Arbeitsmaschinen gekennzeichnet. In die Frühzeit der Salpetersäuresynthese führen die DRP 234 259 und 236 385, beide von 1908, sowie das DRP 256 295/1910 über in besonderer Weise berieselte Füllräume zur Kondensation der Stickoxyde. Auch die DRP 242 515/1909 und 313 338/1918 über Glockenverteiler bzw. Siebplatten sind für diesen Industriezweig kennzeichnend. Die Verhältnisse der Salzsäurekondensation bilden den Inhalt des DRP 275 700/1913. Ein Innenturm mit Zwischendecken wird vom DRP 305 122/1917 beansprucht. Reaktions-Destillations-Kolonnen beschreibt das DRP 312 933/1917 in Einzelheiten. Die in den DRP 323 474/1917, 324 921/1919 und 600 442/1930 angegebenen Unterteilungen der Absorptionsräume oder ihrer Böden bzw. die darin beschriebenen Kombinationsmaßnahmen sind für die damalige Industrie von Mineralsäuren von kennzeichnender Bedeutung gewesen. Das DRP 329 118/1919 bezieht sich auf Berieselungseinrichtungen, das DRP 358 011/1920 auf eine Waschelementkammer und das DRP 366 823/1921 auf eine Füllkörperkombination. Glockenwäscher bzw. Kolonnenelemente werden in den DRP 361 957/1922 und 472 749/1926 behandelt. Insbesondere auf Absorptionsverteiler beziehen sich die DRP 367 678/1917 und 367 610 bzw. 369 361, beide von 1920. Der den Inhalt des DRP 368 890/1921 bildende Druckkammersättiger ist konstruktiv besonders interessant. Ein Rohrsystem zum Durchgasen von Flüssigkeiten wird im DRP 460 612/1924 beansprucht. Einzelheiten eines Rieselturms sind für das DRP 498 134/1927 kennzeichnend. Hinsichtlich der Einstellung von Brauseöffnungen und der Einzelheiten von Tauchglocken sind die DRP 546 508—9, beide von 1931, zu nennen. Wasch- und Reaktionstürme mit inneren Rosten sind nach den DRP 547 722/1931 und 710 494/1939 besonders wirksam. Auch im DRP 570 854/1931 werden Kolonnenkonstruktionen angegeben, während sich DRP 579 222/1930 auf

Rohrelemente und DRP 696 231/1937 auf entsprechend ausgerüstete Türme beziehen. Die Lochverteilungsböden gemäß DRP 592 906/1931 zeichnen sich durch besonders gute Wirksamkeit aus. Das DRP 595 404/1932 bezieht sich auf einen Glockenapparat, das DRP 642 114/1935 auf eine Kolonne und das DRP 653 824/1930 auf runde Kolonnenböden. Einzelheiten von Flüssigkeitsverteilern für Kolonnentürme werden in den DRP 666 702/1935 und 717 851/1940 beansprucht. Füllkörper-Reaktionsaggregate stellen die DRP 661 488 bzw. 682 760, beide von 1936, unter Schutz.

Die DRP 668 797/1933, 672 655/1932, 695 193/1936 sowie 747 160/1941 beschreiben Einzelheiten von Füllkörpertürmen. Hordenwäscher bilden den Inhalt des DRP 685 908/1934. Auch die DRP 720 683 bzw. 725 121, von 1940, und 747 159/1939 erstrecken sich in ihrer Gesamtheit auf die Gasabsorption in Kolonnensystemen. Das DRP 740 877/1940 stellt einen Reaktionsturm und das DRP 747 161/1941 einen stehenden Stufenwäscher unter Schutz. Teils auf Apparaturen, teils aber auch auf die damit im Zusammenhang stehenden Füllkörper bezieht sich sowohl das DRP 748 372/1939, als auch das DRP 749 143/1941. Das DRP 750 981/1937 bringt Einzelheiten eines 10—20 m langen Reaktionsrohres mit horizontalen Leitblechen und um 180 Grad versetzten Durchbrüchen, das bei 20—50 at dazu dienen soll, aus flüssigem Stickstofftetroxyd und Wasser oder verdünnter Salpetersäure konzentrierte Säure zu erzeugen. Ein Ammonsulfatsättiger mit besonderem Ejektor zur Probeentnahme wird im DRP 752 738/1939 näher beschrieben. Gemäß DRP 757 867/1940 gelingt es, Gasbestandteile mit nur wenig mehr als der erforderlichen Menge Flüssigkeit auszuwaschen, wenn in zweckmäßig angeordneten Apparaturen Füllkörper mit 6 bis 10 mm Kantenlänge verwendet werden, die bei einmaligem Durchlauf zur völligen Sättigung der Flüssigkeit führen. Absorptionsmassen für Kohlensäure, wie sie im DRP 766 146/1940 näher beschrieben sind, werden aus fester Pottasche bzw. Pottaschelösung mit feinem Holzmehl oder Holzspänen unter Granulierung aufgebaut.

Glockenbödenkolonnen bilden den Gegenstand des DBP 809 309/1948. Sie sind mit zylindrischen Tragteilen ausgerüstet. Die Verteilerböden des DBP 812 246/1949 haben die Gestalt einer flachen Wanne. Der Gaswäscher gemäß DBP 812 545/1948 arbeitet mit an einer senkrechten Drehachse angebrachten Berieselungskörpern. Das DBP 815 638/1949 bezieht sich auf die Teilstromführung bei der Extraktion von Feststoffen mit Flüssigkeiten. Für die Naßentstaubung von Gasen gemäß DBP 820 132/1950 ist die schichtenweise Anordnung wasserberieselter Füllkörper (Porzellankugeln) kennzeichnend. Das DBP 820 891/1949 hält die Aufteilung in kleine Gasblasen durch Sieb- oder Glockenböden für besonders wirksam. Das DBP 821 338/1949 arbeitet mit Zwischenbödenanordnungen. Das DBP 821 340/1950 wäscht mit selektiv wirksamen Lösungsmitteln und läßt eine stufenweise Desorption mit inertem Gas folgen. Die Konstruktion von Berieselungsdüsen und die Maßnahmen zur Reinigung von Füllkörpern durch Netzmittellösungen bilden den wesentlichen Inhalt der DBP 821 487 und 832 288, beide von 1948. Die gleichmäßige Verteilung von Flüssigkeiten in Säulen wird durch Mitverwendung von Stangen, Drähten oder dgl. gemäß DBP 822 085/1950 wesentlich erleichtert. Ein Austauschgefäß mit Füllkörperschichten wird im DBP 834 087/1943 beschrieben. Das DBP 838 592/1940 ist als Beispiel für einen gleichzeitigen Ablauf von Absorptionen bemerkenswert. Es schlägt vor, für die Gasentschwefelung eine wäßrig-alkalische Suspension von Aktivkohle zu benutzen. Kolonnen mit rotierenden Einbauten sind gemäß DBP 841 441/1948 besonders geeignet, um Flüssigkeiten mit Gasen oder Dämpfen zu behandeln. Die DBP 846 091/1941, 850 000/1942, 853 286/1942 und 856 141/1941 beziehen sich auf Vorrichtungen zum Füllen von Türmen.

Eine im DBP 846 092/1944 beschriebene Vorrichtung zum Rektifizieren verwendet Siebe als Trennmittel. Nach DBP 854 198/1950 ist die Gasführung bei einem Kreislaufwaschverfahren von besonderer Bedeutung. Das DBP 854 199/1951 regeneriert mit Gasen beladene Waschflüssigkeiten durch Erwärmen und erstreckt sich des weiteren auf wärmewirtschaftliche Maßnahmen unter Rückkühlung. Die Gegenstromextraktion in mehreren Stufen bzw. besonders die Pumpenschaltungen dafür bilden den Inhalt des DBP 855 098/1949, während sich das DBP 851 633/1948 in erster Linie auf Tellerschaufelverteiler in Kolonnen erstreckt. DBP 869 037/1951 bezieht sich auf einen Gaswaschbehälter. Flüssigkeitsverteiler und Waschvorrichtungen werden von dem DBP 871 597/1948 bzw. 882 539/1950 beansprucht. Für das DBP 882 538/1950 ist die Flüssigkeits- bzw. Gasstrahl-Verteilung in den Absorbern kennzeichnend.

Apparative Absorptions-Patente (Ausland)

Für die Auswaschung von Schwefelwasserstoff aus Gasen mittels Diäthanolamin benutzt das FP 923 042/1946 Rotationskolonnen. Die Trennkolonnen für die Luftzerlegung gemäß AP 2 446 534—5/1943 verwenden zur Überwachung des Flüssigkeitsstandes lichtelektrische Steuerungen bzw. Mehrstufenventile. Gemäß FP 927 863/1946 ist für die Gasentschwefelung durch Arsenitlösungen ein verhältnismäßig niedriger Rührbehälter besonders gut geeignet und für die alkalische Auswaschung sowohl die Art der Laugenführung nach AP 2 464 805, als auch die Skrubberschaltung nach AP 2 464 824, beide von 1945, kennzeichnend. Im FP 907 177/1944 wird empfohlen, einen Entschwefelungsturm vor die Ammoniakwäscher zu schalten, um die Verluste an Äthanolamin möglichst klein zu halten. Die EP 615 345—6/1946 benutzen mit Vorteil Natronkalk als Gasabsorptionsmittel. Die FP 956 085, 956 087—8, 956 852—3, sämtlich von 1947, erstrecken sich auf Einzelheiten der Betriebsführung und der konstruktiven Ausgestaltung von Absorptionseinrichtungen. Nach Angaben im AP 2 463 975/1945 ist für die Flüssigkeit die Aufteilung in Einzelstrahlen und für die Gase die Bildung von Einzelblasen zweckmäßig, die durch Zwischenböden erzwungen wird. Im FP 943 569/1947 werden Kolonnenkontaktböden näher beschrieben. Den Absorptionslösungen gemäß Schwed. P. 124 600/1944 werden Schaummittel, besonders Kaliumamylsulfat (78), zugesetzt. Das FP 952 711/1947 zerstäubt die Flüssigkeit in die Gase hinein. Der Erfinder des AP 2 508 278/1945 will korrodierende Gase aus elektrischen Apparaten durch poröse Körper absorbieren lassen, die auf Kalkgrundlage z. B. Harnstoff, Natriumthiosulfat usw. enthalten. In den Absorptionsapparaturen nach Oe P. 165 795/1948 wird die Gaszufuhr durch den Druck des Absorptionswassers gesteuert.

Das AP 2 518 752/1948 reinigt oder trocknet Gase durch Glykol-Amin-Absorption in selektiver Arbeit. Die Kolonnenwäscher des FP 967 090/1948 arbeiten in erster Linie mit Prallflächen. Zur Trennung von Chlor und Schwefeldioxyd durch Schwefelsäure von 95—99% bedient sich das Kan. P. 469 300/1943 eines Rieselabsorbers.

Die Gasabsorptionseinrichtung gemäß AP 2 545 654/1946 ist durch Verwendung von Flüssigkeitsschichten gekennzeichnet. Das Kan. P. 475 773/1947 benutzt Gemische, die Zusatzflüssigkeiten enthalten, ohne daß diese jedoch mit der eigentlichen Absorptionsflüssigkeit reagieren (z. B. Tetrachloräthan, Äthylenbromid usw.). Wenn es sich um die Auswaschung von festen Teilchen aus Gasen handelt, ist es nach EP 655 038/1947 gün-

stig, die Flüssigkeit durch Venturi-Düsen annähernd rechtwinklig im Gasstrom zu verteilen. Bei der Arbeit mit in einander unlöslichen Flüssigkeiten ist nach EP 981 017/1949 ein Waschbehältersystem mit Überläufen besonders praktisch. Der Fraktionierturm der FP 55064 bis 920 075/1946 zum Behandeln von Gasen und Dämpfen ist mit Glaswollgeweben, Schlackenwolle, Metalldrähten usw. gefüllt. Rotationsfelder oder überhaupt strömende, turbulente Mittel hält das Oe P 169 566/1950 für besonders wirksam. Horizontale Zwischenböden empfiehlt das Finn. P. 25 157/1947. Wir erwähnten schon oben (79) die Benutzung von Kaliumamylsulfat als Schäumungsmittel und zitieren im gleichen Zusammenhang das Schwed. P 131 502/1948, das die Verwendung solcher Zusätze besonders für die Beseitigung von Holzschliffstaub aus Luft oder Schwefelsäuretröpfchen aus nitrosen Gasen in Vorschlag bringt. Das AP 2 539 871/1945 empfiehlt als Lösungsmittel für Acetylen oder Schwefeldioxyd Dimethylsulfon mit/ohne Aceton (80) und rühmt diesen Lösungen besonders gute Beständigkeit beim Transport und beim Lagern nach. Die Absorptionskolonne des NP 77 734/1950 dient zur Entfernung geringer Mengen von Sauerstoff aus Gasen, wobei die zur Verwendung gelangende ammoniakalische Kupfersalzlösung elektrolytisch regeneriert wird (s. u.). Der Flüssigkeitswaschturm des Schweiz. P. 275 900/1949 zur Behandlung von Gasen und Dämpfen ist mit horizontalen Gittern, Leisten usw. ausgerüstet. Der Waschturm des FP 979 140/1948 enthält unten das Gaszuleitungsrohr, während von oben eine Kälteflüssigkeit herunterrieselt. Im NP 78 549/1948 werden Absorptionsschichten verwendet, um einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt in Gasen einzustellen. Das FP 974 469/1948 beschreibt Drehkörper in geschlossenen Behältern zum Zwecke der Sättigung von Flüssigkeiten mit Gasen. Das FP 970 851/1948 läßt zur Gasreinigung Flüssigkeiten im Gleich- oder Gegenstrom über parallele Platten hinabrieseln. Vom FP 975 393/1948 werden Absorptionsgefäße bzw. Absorptionsmittel zur Gasbehandlung und Regenerierung beansprucht. Die bei Verwendung von Äthanolaminen usw. häufige Schaumbildung läßt sich gemäß AP 2 544 564/1948 durch Zusatz von Stearyl- und Isopropylalkohol verhüten oder zumindest verringern.

Der Extraktionsturm des EP 659 241/1949 für zwei nicht mischbare Flüssigkeiten zeichnet sich durch einen rotierenden Schaft aus, an dem horizontale Platten oder dgl. befestigt sind, während ein solcher Turm nach EP 664 872/1949 mit besonders wirksamer Gegenstromführung der Flüssigkeit arbeitet. Zur Entstaubung von Luft oder Gasen empfehlen AP 2 579 282/1947 und Schweiz. P. 277 292/1947 insbesondere die Flüssigkeitszerstäubung. Nach Finn. P. 25 687/1949 werden Reaktionskolonnen mit Ablenkungsvorrichtungen, dagegen nach Finn. P 25 722/1949 mit horizontalen Böden und besonderen Flüssigkeitsverschlüssen ausgestattet. Das Finn. P 25 863/1947 bringt die zu waschenden Gase innerhalb eines Venturirohres mit der Flüssigkeit in Berührung. Nach Kan. P. 485 930—1/1946 wird eine Gasabsorptionsmasse aus gelöschtem Kalk, Kieselgur, Ätznatron und Kupfersulfat oder dgl. angepastet. Das AP 2 549 968/1948 bezieht sich auf eine Einrichtung zur selektiven Niederdruckdesorption von Gasen (z. B. Wasserstoff aus Gasgemischen), die durch Verwendung von Injektoren, Vielstufenapparaten und rotierenden Separatoren näher gekennzeichnet ist. Für das FP 1 008 344/1945 ist die Mitverwendung von elektrolytischen Einrichtungen zur Konstanthaltung von Kupfersalz-Waschlösungen kennzeichnend, wie sie für das Auswaschen von Sauerstoff gebraucht werden (s. o.). Bei hoher Kolonnenbeladung oder begrenzter Kolonnenhöhe werden den sog. Turbogrid-Böden (81) Erhöhung der Kapazität (bis zu 100%) bei geringen Druckverlusten (— 80% je Boden) nachgerühmt und auch die Kittel-Böden sind günstig.

Füllkörperpatente

Das DRP 91 815/1896 bezieht sich auf die bekannten Guttmannschen Hohlkugeln mit Einbuchtungen, das DRP 97 208/1897 auf Turmfüllungen aus schrägstehenden Platten und das DRP 103 771/1897 auf ein System von übereinander angeordneten Abdampfschalen mit unteren Flachkanälen. Gemäß DRP 122 556/1900 werden die Türme mit Rundstäben ausgesetzt. Bei der Art der Füllung ist nach DRP 128 651/1900 zu beachten, daß keine Zughemmung eintritt. Die Stabreihen des DRP 137 556/1900 sind gegeneinander versetzt. Nach DRP 139 234/1901 und 148 205/1903 empfehlen sich Gitteranordnungen aus Rippenrohren bzw. Winkelstücke mit Auflageflächen. In den DRP 151 723/1902, 172 678/1903, und 174 236/1904 werden an den Enden gebogene Rohre mit eiförmigem Querschnitt sowie Spiralkörper beschrieben. DRP 158 715/1903 bezieht sich auf profilierte Schalen, 170 553/1905 auf Lochplatten in Verbindung mit Doppelpyramiden, 172 445/1904 auf Hochkantgittersteine und 173 612/1905 auf poröse Kunststeine in Form von Hohlzylindern oder dgl. Die von den DRP 183 748/1905, 188 478/1906, 197 022 und 216 342, beide von 1907 beanspruchten Füllkörper zeichnen sich durch Stege mit verbreiterten Köpfen bzw. durch Innenscheidewände aus. Vom DRP 184 893/1906 werden Vieleckkörper mit Ausklinkungen zur Erleichterung der Auflagerung beschrieben. Den Gegenstand des DRP 191 890/1906 bilden Kugelfüllkörper und den des DRP 194 293/1906 schalenartige Aushöhlungen der Körperoberflächen. Die DRP 197 871, 209 681, beide von 1906, 302 753/1913, 312 023/1917, 542 249/1931 und 561 155/1930 betreffen die für die Petersen-Schwefelturmsysteme kennzeichnende Art der Füllung. DRP 218 779/1908 bezieht sich auf kombinierte dünnwandige Zylinderringe. Nach DRP 219 759/1907 sind Füllungen mit versetzten Hohlräumen besonders wirksam, während DRP 229 999/1909 Würfel und DRP 236 880/1907 Anbringung von Ausbuchtungen empfiehlt. Dreikantprismen bilden den Inhalt des DRP 239 072/1910. Die DRP 247 950/1911 und 265 724/1913 benutzen Füllkörper aus Holzkohle oder solche mit Holzkohlefüllung. Für das DRP 259 362/1912 sind Spiraldrahtplatten kennzeichnend.

Im DRP 263 200/1912 beschreibt Berl seine Drahttetraeder und im DRP 522 572/1931 seine bekannten Sattelkörper. Die DRP 286 122/1914, 292 622/1915, 297 379, 298 131, beide von 1916, beziehen sich auf die weitverbreiteten Raschig-Ringe. Das DRP 299 805/1916 will profilierte Hohlkörper und das DRP 305 385/1916 solche aus schraubenförmig gewundenem Draht benutzen. Ringanordnungen werden im DRP 316 497/1918 beansprucht. Die DRP 317 166—7, beide von 1918, 344 139/1920, 354 782/1921, 366 700/1920, 369 297/1922, 380 915/1921 und 402 851/1923 betreffen die Prym-Metallblechkörper. Schiffsschraubenartige Scheiben sind nach DRP 318 889/1918 sehr wirksam. Annähernd zylindrische oder kugelige Blechstreifen behandelt das DRP 319 558/1917. DRP 321 078/1913 erstreckt sich auf Flügelkörper und DRP 324 441/1918 auf aufgespaltene röhrenförmige Körper. Weiter beziehen sich DRP 324 442/1917 auf Kegelstumpfringe, 330 226/1920 auf Normalsteine mit Kanälen, 332 388/1918 auf aufgewickelte Blechstreifen und 335 471/1919 auf Würfel mit Kanteneinschnitten. Dach- oder Tunnelkörper werden vom DRP 335 817/1920 und Lochblechplatten vom DRP 337 284/1919 beansprucht. Die DRP 343 400

und 352 495, beide von 1920, schützen Füllungen aus Brettchen oder besonderen Formteilen. Für die Vieleckhohlkörper gemäß DRP 349 082/1920 sind Schraubengewinde kennzeichnend, während die Zylinderkörper des DRP 349 434/1920 innere Schraubflächen tragen und die Verteilkörper des DRP 350 375/1920 Fächerteller aufweisen. Das DRP 358 010/1916 arbeitet mit runden oder eckigen Ringen, das DRP 365 346/1921 mit Einlagerohren und das DRP 365 540/1922 mit zwei gegeneinander verdrehten Hohlzylindern. Nach DRP 368 529/1920 ist es vorteilhaft, langgestreckte Bänder in Schraubenwicklungen zu benutzen, während für den Hohlkörper des DRP 368 530/1921 ein Mittelsteg mit Flügeln bezeichnend bleibt. Vom DRP 385 546/1920 werden Lochblechstreifen, vom DRP 392 288/1922 Zylinder mit verstärkten Rändern und vom DRP 397 197/1921 Wickelstreifen benutzt.

Auf säulenartige Hohlkörper bezieht sich das DRP 433 055/1923 von Letschert. Interessant ist, daß der Erfinder des DRP 434 920/1925 natürliche Schneckengehäuse oder Muschelschalen verwenden will. Die sog. Antenneneier sind gemäß DRP 448 380/1925 recht wirksam. Versteifte Spiralen werden vom DRP 449 935/1927 beansprucht. Die Kugelkörper des DRP 455 809/1928 tragen Radialschnecken. Im DRP 457 966/1925 werden Trichterfüllkörper, im DRP 471 232/1927 durchlochte Körper, und im DRP 487 113/1929 Wendelkörper beansprucht. Auf mit Wasserglas imprägnierten Koks greift das DRP 488 886/1928 zurück. Tetraederkörper betrifft das DRP 501 196/1927. Die im DRP 502 767/1924 bzw. 509 403/1928 näher beschriebenen Körper zeichnen sich durch krummflächig begrenzte Flächenwinkel bzw. durch Außenrippen aus. Kunstharzkörper bilden den Inhalt des DRP 508 062/1928, Spiralbänder den des DRP 532 764/1927, Kautschukhohlzylinder den des DRP 538 642/1930 und Dachkörper in regelloser Schüttung den des DRP 546 351/1932. Gemäß DRP 551 071/1930 sind Metallstreifen und gemäß DRP 552 533/1931 ellipsoidförmige Körper mit Aussparungen zweckmäßig. Die Anordnung von Einleitungsrohren zur Absorption von Gasen mit Flüssigkeiten in Behältern, deren Böden sich durch den Gasdruck aufwölben, wird im DRP 565 039/1928 beschrieben. DRP 565 151/1931 bezieht sich auf Holzspankörper, DRP 571 036/1933 auf abgestumpfte Hohlkegel, DRP 576 442/1929 auf oben offene Kästen, DRP 579 885/1930 auf unregelmäßige Sinterkörper, DRP 591 820/1932 auf Ellipsoidkörper und DRP 629 119/1936 auf Drahtkörper mit Ansätzen. Die Art der Anordnung von Füllkörpern in Türmen bzw. ihre Zusammenfassung zu Füllkörpersäulen wird in dem DRP 700 860 bzw. 706 166, beide von 1939, in den Mittelpunkt gestellt. Ein Rotationshohlkörper ist im DRP 727 276/1939 beschrieben. Der keramische Ringkörper gemäß DRP 712 741/1940 trägt Zwischenwände. Das DRP 741 221/1941 betrifft Roste für Füllkörpersäulen.

Das DBP 800 748/1948 stellt Siebglocken für Kolonnen unter Schutz. Die DBP 806 788/1948 und 821 339/1949 betreffen Holzhorden für Gasreiniger usw. Zum Einschütten in Destillationskolonnen oder dgl. sind die Kugelkörper gemäß DBP 817 449/1950 besonders geeignet. Die Horden für Gasreiniger des DBP 830 784/1949 sind durch Verwendung von Querstabgittern gekennzeichnet. Nach DBP 853 159/1944 werden Zylinder mit Einschnitten verwendet. Für die DBP 853 287/1941 bzw. 882 395/1943 sind Draht- oder Kunstmasse-Gitterstreifen charakteristisch. Das DBP 861 994/1951 arbeitet mit einem Spiralgewindekörper, das DBP 874 899/1943 mit Platten, die schräge Durchlochungen tragen, und endlich das DBP 883 143/1942 mit Füllkörpern, die aus Schmelzen auf gerillten Drehtrommeln hergestellt worden sind.

Literatur

1) Waeser, B., Kolloid-Z. **131**, 41—46 (1953); **132**, 168—173 (1953).

2) Perry, J. H., Chemical Engineers' Handbook, 3. Aufl. (New York 1950): R. L. Pigford und A. P. Colburn, „Gasabsorption", S. 668—771.

3) Waeser, B., Chem.-Techn. Arbeitsgänge und Apparaturen, 3. Aufl. (Berlin 1950/51), S. 67—68, 144 bis 150.

4) Jähne, F., Der Ingenieur im Chemiebetrieb (Weinheim 1951), S. 97—99.

5) Henglein, F. A., Grundriß d. Chem. Technik, 4./5. Aufl. (Weinheim 1949), S. 97—99.

6) A. a. O., 3. Aufl., Bd. I (München-Berlin 1951), S. 389 usw.

7) Carlson, H. C., Ind. Engng. Chem. **40**, 5—7 (1948); **41**, 12 (1949).

8) Pigford, R. L., Ind. Engng. Chem. **43**, 41 (1951); **44**, 25—30 (1952).

9) Thormann, K., Chemie-Ing.-Technik **22**, 515 (1950); **24**, 695 (1952).

10) Bratzler, K., Chemie-Ing.-Technik **24**, 697 (1952).

11) Jones, H. H., Int. chem. Engng. Progress Ind. **32**, 320 (1951); R. Jowitt, Ind. Chemist chem. Manufacturer **26**, 489 (1950); s. a. Chemie-Ing.-Techn. **25**, 685 (1953).

12) Frazier, H. D., und A. L. Kohl, Ind. Engng. Chem. **42**, 2288 (1950).

13) Rosendahl, F., Chemie-Ing.-Technik **23**, 578 (1951).

14) Schulman, H. L., und M. C. Molstad, Ind. Engng. Chem. **42**, 1058—70 (1950); vgl. a. ebenda 1071—1078: L. Lapidus, N. R. Amundson.

15) van Krevelen, D. W., und P. J. Hoftijzer, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 221 (1949); s. a. Fußnote 41.

16) Ternowskaja, A. N., und A. P. Belopolski, J.phys. Chem. (russ.) **24**, 43 (1950); s. Fußnote 29.

17) Sanderson, Ch. F., und A. S. Glendening, Petrol. Process **5**, 377 (1950).

18) Houston, R. W., und Ch. A. Walker, Ind. Engng. Chem. **42**, 1105 (1950).

19) Surosky, A. E., und B. F. Dodge, Ind. Engng. Chem. **42**, 1112 (1950).

20) Strauß, H. J., J. chem. Educat. **27**, 517 (1950).

21) Dal, W. I., und M. A. Witkina, J. angew. Chem. (russ.) **23**, 575 (1950).

22) Leibusch, A. G., und A. L. Schnejersson, J. angew. Chem. (russ.) **23**, 145 (1950); s. Fußnote 30.

23) Epstein, P. S., und M. S. Plesset, J. chem. Phys. **18**, 1505—9 (1950).

24) Weller, S., und W. A. Steiner, Chem. Engng. Progr. **46**, 585 (1950).

25) Ottewill, R. H., und D. C. Jones, Nature [London] **166**, 687 (1950).

26) Hands, C. H. G., F. R. Whitt, und K. S. Gregory, J. Soc. chem. Ind. **69**, 321 (1950); s. u. Fußnote 42.

27) Gelfman, M. Sch., J. angew. Chem. (russ.) **23**, 1018 (1950).

28) Gaylord, W. M., Chem. Engng. chem. metallurg. Engng. **57**, 286 (1950).

29) Ternowskaja, A. N., und A. P. Belopolski, J. physik. Chem. (russ.) **24**, 981 (1950); s. Fußnote 16.

30) Leibusch, A. G., und A. L. Schnejersson, J. angew. Chem. (russ.) **23**, 1176 (1950); s. Fußnote 22.

31) Agarew, L. I., J. angew. Chem. (russ.) **24**, 341 (1951).

32) King, R. A., Ind. Engng. Chem. **42**, 2241 (1950).

33) Kischinewski, M. Ch., J. angew. Chem. (russ.) **24**, 542 (1951); s. a. ebenda **22**, 1173 (1949) u. Fußnote 48; Chemie-Ing.-Techn. **25**, 103 (1953); P. V. Danckwerts, Ind. Engng. Chem. **43**, 1460 (1951).

34) Hobler, T., Chem. Obzor **25**, 170, 187 (1950).

35) Pigford, R. L. und C. Pyle, Ind. Engng. Chem. **43**, 1649 (1951).

36) Alexander, A. E., Advances Colloid Sci. **3**, 67 (1950).

37) Myles, M., J. Feldman, I. Wender und M. Orchin, Ind. Engng. Chem. **43**, 1452 (1951).

38) Smirnow, N. I., und Li De Ep, J. angew. Chem. (russ.) **24**, 383, 439 (1951).

39) Dubrisay, R., C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **233**, 781 (1951).

40) Geankoplis, Chr. J., P. L. Wells und E. L. Hawk, Ind. Engng. Chem. **43**, 1848 (1951).

41) van Krevelen, D. W., Research **3**, 106 (1950); s. a. Fußnote 15.

42) Hands, C. H. G., und F. R. Whitt, J. appl. Chem. **1**, 19 (1951); s. a. Fußnote 26.

43) Pearson, D. A., L. A. Lundberg, F. B. West und J. L. McCarthy, Chem. Engng. Progr. **47**, 257 (1951).

44) Barth, W., Chemie-Ing.-Techn. **23**, 289 (1951).

45) Dummett, G. A., Chem. Prod. chem. News (N.S.) **14**, 287 (1951).

46) Wartenberg, H. v., Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 445 (1951).

47) Zuiderweg, F. J., Ingenieur ('s-Gravenhage) **64**, Ch 63 (1952).

48) Kischinewski, M. Ch., und M. A. Kerdiwarenko, J. angew. Chem. (russ.) **24**, 413 (1951); s. a. Fußnote 33.

49) West, F. B., A. J. Herrman, A. T. Chong, und L. E. K. Thomas, Ind. Engng. Chem. **44**, 625 (1952).

50) Mayfield, F. D., und W. L. Church jr., Ind. Engng. Chem. **44**, 2253 (1952).

51) van der Sijde, D., Chem. Weekbl. **48**, 759 (1952).

52) Geankoplis, C. I., Ind. Engng. Chem. **44**, 2457—8 (1952).

53) Katzin, L. I., und E. Gebert, J. Amer. chem. Soc. **75**, 801 (1953).

54) Bielański, A., Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres, Lt. Sci. math., natur., Ser. A. **1950**, 35—72.

55) Adolphi, G., Chem. Techn. **2**, 287 (1950).

56) Pratt, H. R. C., Ind. Chemist **26**, 291, 470 (1950); **27**, 3, 51 (1951).

57) Brown, H. C., und J. D. Brady, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3570 (1952).

58) Schmidt, A., Chemie-Ing.-Techn. **25**, 455 (1953).

59) King, G., Chemie-Ing.-Techn. **25**, 557 (1953).

60) Kirschbaum, E., und A. David, Chemie-Ing.-Techn. **25**, 592 (1953); s. a. ebenda 73—80.

61) Stage, H., und J. Juilfs, Chemiker-Z. **77**, 511 (1953); H. Stage, Fette u. Seifen **55**, 217, 284, 375 (1953).

62) Orlicek, A. F., und E. Sattler-Dornbacher, Chemie-Ing.-Techn. **25**, 293 (1953).

63) Notiz in Chemiker-Z. **77**, 447 (1953), nach Chem. Engng. **60**, Nr. 2, 368 (1953).

64) Notiz in Chemiker-Z. **77**, 623 (1953), nach Chem. Engng. **60**, Nr. 5, 250 (1953).

65) Notiz in Chemie-Ing.-Techn. **25**, 262 (1953), nach Chem. Engng. Progr. **48**, 89 (1952).

66) Notiz in Chemiker-Z. **77**, 724 (1953), nach Chem. Engng. **60**, Nr. 9, 259 (1953).

67) Auerbach, R., Chemie-Ing.-Techn. **25**, 343 (1953).

68) Jost, W., L. Sieg und H. Brandt, Chemie-Ing.-Techn. **25**, 291 (1953).

69) Hölemann, P., und R. Hasselmann, Chemie-Ing.-Techn. **25**, 466 (1953); s. Fußnote 70 u. 80.

70) Notiz in Chem. Engng. **60**, Nr. 5, 268 (1953); s. Fußnoten 69 und 80.

71) Fußnoten 12, 22, 30.

72) Riesenfeld, F. C., und C. L. Hughes, Corrosion (Houston) 8, Abstr. 130 (1952); Werkstoffe u. Korrosion **4**, 415 (1953); F. C. Riesenfeld und C.L. Blohm, Petrol. Wld. (Los Angeles) **49**, 5, 16 (1952).

73) Waeser, B. (G. Lunge), Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. II, Braunschweig 1930, S. 981 bis 985, 1040—50, 1087—97; B. Waeser, Die Luftstickstoffindustrie, 2. Aufl., Leipzig 1932, S. 383—7, 391.

74) Kaufmann, D. J., und G. Thodes, Ind. Engng. Chem. **43**, 2582—6 (1951).

75) Notiz in Chemie-Ing.-Techn. **25**, 363 (1953), nach Petroleum Refiner **31**, Nr. 11, 105 (1952).

76) Besonders Klasse 12c 1/01, 12e 1/02 und 12e 1/03.

77) Warlamow, M. L., J. angew. Chem. (russ.) **25**, 3—12 (1952).

78) Vgl. Chem. Zbl. **1952**, 5149; s. a. Fußnote 79.

79) Vgl. Fußnote 78 und Chem. Zbl. **1950**, I, 1766.

80) Vgl. Fußnoten 69 und 70.

81) Chem. Progr. Engng. **34**, 331 (1953); Chem.-Ztg. **77**, 793 (1953).

Bücherbesprechungen

Small Particle Statistics (Statistik kleiner Teilchen). Von G. Herdan und M. L. Smith-Bristol/England. XXIII/520 Seiten. (Amsterdam 1953, Elsevier Publishing Company.) Preis: 70 sh.

Nachdem die definierte Zerkleinerung der Materie in vielen Zweigen der Technologie eine wesentliche Voraussetzung für den Erfolg von Herstellungsverfahren geworden ist, verdient ein Werk wie das vorliegende nicht allein vom wissenschaftlichen Standpunkt, sondern vor allem von der praktischen Zielsetzung her größtes Interesse. Das Buch stellt auf breiter Basis systematisch das Rüstzeug zusammen, dessen man zur exakten Beurteilung von feinsten Stoffverteilungen bedarf (Bestimmung des Feinheitsgrades, die technologische Bedeutung der Feinverteilung von festen Stoffen, Herstellung eines bestinmten Feinheitsgrades, Prinzipien der Statistik von grobkörnigen dispersen Systemen). Der mathematisch weniger vorgebildete Leser wird erfreut sein, die erforderlichen Hilfsmittel innerhalb des Buches abgeleitet und ihre zweckmäßige Anwendung in Beispielen vorgeführt zu finden. Graphische Darstellungen und Tabellen erleichtern die Behandlung numerischer Aufgaben. Der Bedeutung der experimentellen Voraussetzungen wird durch ein letztes Kapitel über die experimentelle Planung und die experimentellen Fehler bei der Teilchengrößenbestimmung Rechnung getragen.

G. Haase (Frankfurt/M.)

The Proteins (Die Proteine). Herausgeber Hans Neurath-University of Washington, und Kenneth Bailey-University of Cambridge. Band I, Teil B, IX,

567 Seiten mit vielen Abbildungen. (New York 1953, Academie Press Inc.) Preis: geb. $ 12,—.

An den erst kürzlich erschienen Teil A (vgl. Kolloid-Z. **133**, 136, 1953) des ersten Bandes reiht sich nun der die Beschreibung der allgemeinen Eigenschaften von Proteinen abschließende Teil B an. In ihm wird das hohe Niveau der Vorveröffentlichung gehalten.

J. T. Edsall — Harvard University, Boston — liefert einen Beitrag zum Thema Größe, Form und Hydration von Proteinmolekeln, der wertvollste Informationen nicht nur über die Molekülkonstanten reiner Proteine, sondern auch über den derzeitigen Stand der modernen physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden vermittelt. I. M. Klotz — Northwestern University, Evanston — behandelt das Gebiet der Bindungsfähigkeit von Proteinen und erläutert die Nachweisverfahren für die verschiedenen Bindungstypen unter Berücksichtigung des Einflusses der Natur bzw. der Konstitution der Reaktionspartner. Über Eiweißdenaturierung und über die chemische Modifikation von Proteinen berichtet F. W. Putnam — University of Chicago —. In diesen Abhandlungen wird regelmäßig auf die biologische Bedeutung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Proteine hingewiesen. Ergänzend erörtert R. R. Porter — National Institute for Medical Research, Mill Hill, London — in erfreulich kritischer Weise die heute meist noch problematischen Beziehungen zwischen chemischer Struktur und biologischer Aktivität von Eiweißkörpern.

Alle Autoren des ersten Bandes der „Proteine" verarbeiten fast ausschließlich die allerneueste Literatur. Diese wird in den einzelnen Abschnitten und Unterabschnitten angeführt und am Schluß des Bandes in einem Autoren- und Sachverzeichnis (fast 100 Seiten) zusammengefaßt.

H. E. Schultze (Marburg/L.)

Biologie und Wirkung der Fermente. 4. Colloquium der Gesellschaft für Physiologische Chemie. (Berlin 1953, Springer-Verlag.) V/176 Seiten mit 32 Abb. Preis: kart. DM 19,60.

Den Inhalt des Büchleins bilden die Vorträge des 4. Colloquiums der Gesellschaft für Physiologische Chemie in Mosbach. Lang (Mainz) gab einen Überblick über die Biologie der Enzyme, insbesondere über den Enzymgehalt der Zelle, der Biosynthese und den Stoffwechsel der Fermente. Bücher (Hamburg) trug über Proteine als Träger der Fermentwirkung vor. Er ging dabei auf die Frage der kristallisierten Fermente als Argument für die Proteintheorie, ferner auf die Fermentaktivierung, prosthetische Gruppen, Co-Fermente und die Wechselwirkung zwischen Substrat und Ferment ein. Slater (Cambridge) befaßte sich mit strukturgebundenen Enzymen unter besonderer Berücksichtigung der Identifizierung der Komponenten der Atmungskette und ihrer Kinetik. Holzer (München) berichtete über Fermentketten und ihre Bedeutung für den Kohlehydratstoffwechsel in der lebenden Zelle. Kühnau (Hamburg) beschäftigte sich mit den Antagonismen und Konkurrenzen um den Platz am Ferment. Desnuelle und Rovery (Marseille) trugen über die Aktivierung und chemische Spezifität der Verdauungsendopeptidasen vor. Über den Arbeitsmechanismus der Dehydrogenasen berichtete Bonnichsen (Stockholm). Wallenfels (Tutzing) befaßte sich mit der Gruppenübertragung im Bereich der Carbohydrasen. Es wurde dabei die Umwandlung von Disacchariden durch Transglykosidierung sowie einige Fermente im speziellen abgehandelt.

W. Stamm (Frankfurt M.)

Allgemeine Biologie. Eine Einführung in die Lehre vom Leben. Von M. Hartmann-Tübingen. 4. Aufl., XII, 943 Seiten mit 746 teilweise farbigen Abb. und 1 Tafel. (Stuttgart 1953, Gustav Fischer.) Preis: geb. DM 56,—.

Die neue Auflage dieser Einführung in die allgemeinen Probleme und Ergebnisse der Lehre vom Leben hat starke Umarbeitungen erfahren, ja, kann sich eingehender Mitarbeit durch H. Bauer, E. v. Holst und D. Schneider auf den von ihnen gepflegten Gebieten erfreuen. Auch die Abbildungen sind vielfach erneuert oder ausgetauscht worden, und die ausländische Literatur wurde nun auch vermehrt berücksichtigt. Unverändert blieben Anlage und Darstellung des Stoffes. Aus der Untersuchung der Stellung der Biologie im System der Naturwissenschaften und einer Methodologie biologischer Wissensgebiete werden Begriff und Umfang der allgemeinen Biologie hergeleitet und dann die anfangs recht heterogen scheinenden Gebiete um bestimmte Schwerpunkte, wie Zelle, Statik, Dynamik, Stoffwechsel, Formwechsel (umfangmäßig der Kern des Buches und wieder unterteilt in Abschnitte über Fortpflanzung, Befruchtung, Vererbung, Entwicklungsphysiologie und Artbildung) und Reizerscheinungen gruppiert. Ein zusammenfassender, mehr erkenntnistheoretischer Rückblick wird durch eine Liste gebräuchlicher Literatur und ein Sachverzeichnis abgeschlossen. Bei der Vielheit der behandelten Gegenstände treten Fragen der Kolloidik zurück, doch fehlen die Grundbegriffe kolloider Erscheinungen nicht und werden Kolloidwirkungen nicht nur bei Betrachtung der Protoplasmaphysik und der Stoffaufnahme in knapper, aber sachkundiger und verständlicher Weise herangezogen. Ausstattung und mäßiger Preis empfehlen das Werk ebenfalls, wenn es dessen noch bedurft hätte.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

a) Physikalische Chemie

Kramer, J.-Braunschweig, **Oberflächenuntersuchungen mit dem Geiger-Spitzenzähler bei Zerkleinerungsvorgängen.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **30**, 204, 1953). ($4^3/_4$ S.)

Ähnlich wie bei einer geeigneten mechanischen Bearbeitung (z. B. beim Schmirgeln) von Metallen spontan Elektronen aus der Oberfläche heraustreten („Exoelektronen"), die man z. B. mit einem Geiger-Spitzenzähler nachweisen kann, beobachtet man auch bei der Zerkleinerung gewisser nichtmetallischer Substanzen die Emission von Exoelektronen. Als Beispiel wird K_2SO_4 angeführt. Aus dem Verlauf der Kurven, in denen die Ausschläge des Nachweisgerätes in Abhängigkeit von der Mahldauer dargestellt werden, kann man unter Umständen wertvolle Schlüsse auf den Ablauf des Zerkleinerungsvorganges ziehen. Tritt diese Elektronenemission beim Zerkleinern anderer Stoffe nicht auf, so kann man die Substanzen zur Anregung mit Röntgen- oder UV-Licht bestrahlen. Es wird ein Verfahren angegeben, das es erlaubt, das Emissionsbild photographisch festzuhalten.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Wärmeabgabe durch eine Akrylharz-Verglasung (Modern Plastics, März **1953**, S. 126). ($2^1/_3$ S.)

Die Arbeit enthält Nomogramme, graphische Darstellungen und Zahlenwerte, die es dem Heizungsingenieur gestatten, den Wärmeübergang durch Fensterscheiben aus Akrylharz zu berechnen.

G. Haase (Frankfurt/M.)

b) Anorganische Chemie

Brady, A. P., A. G. Brown und H. Huff. **Die Polymerisation von wäßrigen Kaliumsilikatlösungen.** (J. Coll. Scie. 8, 252, 1953). ($24^1/_3$ S.)

Die Polymerisation wäßriger Kaliumsilikatlösungen ist vom sauren, basischen oder salzartigen Charakter der Lösung abhängig. Die Molekulargewichte (durch Lichtbrechung bestimmt) lagen bei einem Kaliumsilikat, dessen Zusammensetzung einem SiO_2: K_2O-Verhältnis von 3,8 zu 1 entsprach, in der Größenordnung von 2000. Diente Säure als Katalysator, so erreichte das Ausmaß der Polymerisation ihr Maximum — und damit die Aktivierungsenergie ihr Minimum — bei $p_H = 8$. Der Polymerisationsgrad konnte als der vierten Potenz der Konzentration des zugefügten Salzes entsprechend und als umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Silikatkonzentration ermittelt werden. Die durch Säure eingeleitete Polymerisation kann durch Zugabe von Alkali verlangsamt oder sogar umgekehrt werden. Enthielt die zugegebene Alkalilösung auch noch Salz, so wurde die Polymerisation umgekehrt; es folgte in diesem Falle jedoch verhältnismäßig rasch eine Repolymerisation.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

d) Organische Chemie

Lips, H. J., **Beobachtungen bei der Bestimmung der Jodzahl mit Pyridinsulfatdibromid.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **30**, 399, 1953). ($4^1/_3$ S.)

Die Jodzahlbestimmung mit Pyridinsulfatbromid nach Rosenmund-Kuhnhenn in der Modifikation von Benham-Klee wurde auf polymerisierte Öle angewandt und der Einfluß von Chloroform und Schwefel besonders bei Gegenwart von Quecksilberacetat als Katalysator untersucht. Die Versuche wurden mit Leinöl und Rüböl durchgeführt. Die Jodzahl nimmt ab bei verlängerter Polymerisationszeit, dagegen zu bei längerer Reaktionszeit und bei Überschuß an Reagens. Die Halogenaddition wird durch Quecksilberacetat katalysiert, bedingt aber eine Degeneration des Reagenses. Die Gegenwart von Chloroform (Lösungsmittel) bewirkt Abnahme der Jodzahl. Mit Schwefel behandelte Öle zeigten bei Reagensüberschuß je nach der Höhe der Schwefelgabe eine Zunahme der Jodzahl; kolloider Schwefel bewirkte ja nach Lösungsmittel (CS_2 oder CCl_4) teils erhebliche Zunahmen, teils mehr oder weniger große Abnahmen der Jodzahl bei Katalysatorverwendung. Die Benham-Klee-Methode wurde in allen Versuchen der nach Hunter-Hyde gegenübergestellt, die das Brom der Chlor ersetzt benutzt. Letzteres Verfahren ist gegenüber den Einflüssen von Chlorform und Schwefel weniger empfindlich.

B. Roßmann (Wiesbaden)

IV. Grenzflächenforschung

a) Adsorption, Chromatographie

Barrer, R. M. und A. B. Robins-Aberdeen, **Sorption von Mischungen. II. Gleichgewichte zwischen binären Gasgemischen und einigen Zeolithen.** (Transact. Far. Soc. **49**, 929, 1953). ($10^1/_4$ S.)

Absorptionsisothermen bei $-183°$ für die Gase H_2, Ne, O_2, N_2, A und binäre Mischungen aus ihnen an Chabazit und Mordenit wurden gemessen. Die Komponenten des Adsorbates beeinflussen sich gegenseitig, aber eine von anderer Seite mitgeteilte Verstärkung gegenüber der Adsorption eines reinen Gases konnte nicht festgestellt werden. Für das schwächer adsorbierte Gas tritt manchmal ein Maximum auf. Nach der Langmuirschen Isotherme sollte der Anreicherungsfaktor für eine Komponente eines Gemisches unabhängig vom Molenbruch sein. Das Paar O_2 + A an Chabazit erfüllte diese Forderung weitgehend, von der die meisten Gemische verschiedenartig abwichen. Die Unterschiede werden auf wahrscheinliche Ungleichwertigkeit der Adsorptionsplätze zurückgeführt.

Fr. Hock (Gießen)

Barrer, R. M. und D. W. Brook-Aberdeen, **Sorption und Reaktionsfähigkeit einfacher organischer Moleküle an Chabazit.** (Transact. Far. Soc. **49**, 940, 1953). (9 S.)

Bei Adsorptionsversuchen mit ähnlichen Substanzen an Chabazit zeigte sich, daß einige sehr stark, andere garnicht aufgenommen wurden. Von den Paaren CC_2F_2 und $CClHF_2$, $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 und $CClF_3$ und CHF_3 konnte jeweils das mehr Cl enthaltende Molekül nicht mehr in den Chabazit eindringen. Geometrische Betrachtungen machen das verständlich. Adsorbiertes CHF_3 und $CClHF_2$ zerstören den Chabazit chemisch. Fluoromethane, die nicht eindringen konnten, zeigten keine merkliche Reaktion. Die Isothermen waren vom Langmuirschen Typ, doch differierten die Sättigungswerte für Moleküle unterschiedlicher Größe. Nach einer Potentialtheorie von Polanyi kann man aus gemessenen Isothermen solche für andere Temperaturen berechnen. Für CH_3Cl war die Übereinstimmung mit dem Versuch gut, ward jedoch um so schlechter, je größere Dipolmomente die Moleküle haben.

Fr. Hock (Gießen)

b) Oberflächeneigenschaften

Weyl, W. A.-Pennsylvania, **Oberflächenstruktur des Wassers und einige ihrer physikalischen und chemischen Wirkungen.** (J. Coll. Scie. **6**, 389, 1951). ($16^1/_2$ S.)

Es wird angenommen, daß infolge der Polarisierbarkeit der O^{--}-Ionen an der Oberfläche eine Verzerrung der im Inneren des Wassers vorhandenen Nahordnung eintritt, so daß eine äußere Schicht aus O^{--}-Ionen gebildet wird, hinter der nur Protonen liegen. Dann muß ein Wassertropfen von einer elektrischen Doppelschicht umgeben sein. Die Stabilität des Nebels wird durch Abstoßung solcher Tröpfchen erklärt. Für kleinste Tröpfchen folgt ein Überschuß an OH^--Ionen und dadurch eine Entstehungsmöglichkeit des Lenard-Effektes der Wasserfallelektrizität. Der Einfluß der angenommenen Oberflächenschicht auf die Kristallisation von Tröpfchen wird diskutiert. Erscheinungen wie Rekristallisation und Fließen des Eises sowie seine Glätte werden mit einer Wasserhaut in Verbindung gebracht, die auch bei tiefer Temperatur den Übergang zu einer Doppelschicht bilden soll. Lumineszenzerscheinungen und chemische Reaktionen, die bei Kavitation im Ultraschallfeld in gashaltigem Wasser auftreten, werden auf Potentiale an der entstehenden, noch nicht umorientierten Wasseroberfläche, die noch Protonen enthält, erklärt.

Fr. Hock (Gießen)

c) Oberflächenlösungen, Adsorptionsfilme

Glueckauf, E.-Harwell, **Monomolekulare Adsorption von zwei Komponenten an inhomogenen Oberflächen.** (Transact. Far. Soc. **49**, 1066, 1953). (14 S.)

Die binäre Adsorption an inhomogenen Oberflächen ist allgemein bisher noch nicht theoretisch untersucht worden. Diese Lücke auszufüllen, setzt sich der Verfasser als Ziel. Die Bildung der monomolekularen Adsorptionsschicht wird unter der Voraussetzung behandelt, daß die Oberfläche Plätze aller positiven Adsorptionsenergien enthält und zwar derart, daß die Zahl der Plätze mit der Adsorptionsenergie exponentiell abfällt. Für die Adsorptionsisothermen ergeben sich Integrale, die sich nicht in einfacher Weise auswerten lassen; es werden jedoch solche Spezialfälle herausgegriffen, die dann in ihrer Gesamtheit die Möglichkeit geben, die binäre Adsorptionsisotherme über den ganzen Bereich der Variablen in einer ädaquaten Form darzustellen. Leider liegt noch kein geeignetes experimentelles Material vor, an dem die Theorie geprüft werden könnte. Man muß bei einer solchen Prüfung außerdem bedenken, daß die Annahme einer exponentiellen Verteilung der Adsorptionsplätze einen ähnlichen Grenzfall darstellt wie etwa der Langmuir-Fall, in dem gleichartige Plätze vorausgesetzt werden.

G. Haase (Frankfurt/M.)

V. Spezielle kolloide Systeme

a) Sole und Gele

Calvet, E., P. Boivinet und Noel-Marseille, **Beitrag zum Studium der Tonerdegele.** (Bull. Soc. Chem. de France, Januar 1953, 99). (9 S.)

Durch Röntgenuntersuchungen konnte gezeigt werden, daß Tonerdegele, die bei einem p_H-Wert unter 6 hergestellt worden waren, amorphen Charakter hatten; bei einem $p_H = 9$ entstand α-Böhmit. Besondere Aufmerksamkeit wurde dem thermischen Verhalten der Gele, wenn sie Anionen enthielten gewidmet. Zunächst wurde der Gehalt der Gele an Sufat-, Chlorid- und Nitrat-Ionen ermittelt, je nachdem, welche Säure zur Bildung der Gele zu Natriumaluminat zugefügt worden war. Durch mikroalorimetrische Untersuchungen wurde festgestellt, daß ein solcher Anionengehalt die Wärmemenge, die beim Befeuchten des Gels mit 4 N-Natronlauge entsteht, beeinflußt. Allerdings werden diese kalorimetrischen Befunde auch durch die Trockentemperatur, die für das Gel angewandt wurde, und durch den Grad der Kristallisationsneigung beeinflußt. Diese Temperatureffekte müssen der irreversiblen Dehydratation des Gels zugeschrieben werden. Wurde beim Trocknen der Gele die Temperatur auf 100° erhöht, so trat Kondensation der Hydroxylionen ein.

Das Altern der Tonerdegele bei 100° bei Gegenwart von Wasser oder Alkali verbesserte ihre Kristallisationsneigung. Wurden diese Gele weiter auf 400° erhitzt, so erfolgte keine Änderung ihres Verhaltens bei der röntgenographischen Untersuchung.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Schweitzer, G. K. und J. W. Nehls, **Studien zur Chemie niedriger Konzentrationen. II. Die radiokolloiden Eigenschaften von Silber 111.** (J. Am. Chem. Soc. **74**, 6186, 1952). (3 S.)

Es wird eine Methode, um radioaktives Silber (Ag^{111}) als Kolloid in basischen Lösungen herzustellen, angegeben; diese Methode soll auch für andere radiokolloide Substanzen, d. i. radioaktive Kolloide, angewendet werden, so wie sie für das durch Neutronenbeschuß von Palladiumfolien gewonnene, trägerfreie Ag^{111} untersucht wurde. Es wurde insbesondere der Einfluß der Koagulationszeit, des p_H-Wertes, der Trennungsmethode und der Gegenwart nichtwäßriger Solventien wie Äthanol, 2-Methyl-2 Propanol und 1,4 Dioxan, auf die Bildung des Radiokolloids untersucht. Die beste Trennung wurde duch Zentrifugieren bei $p_H = 11$ erreicht.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Srivastava, A. M., S. Prakash und V. Mehra-Allahabad, **Ultraschalluntersuchungen von Thoriumphosphat-Gallerten bei verschiedenen Temperaturen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1413, 1951). (4 S.)

Die auf ein Gel wirksam werdenden Ultraschallwellen sind in Longitudinal-(e) und Transversal-(s)-Komponenten zu unterteilen. Durch Rotation des Gels werden die Winkel Θ_e und Θ_s mit dem Schallstrahl ermittelt und die Geschwindigkeiten errechnet. Aus diesen, der Dichte des Gels und der Poisson-Zahl können der Youngsche Modulus und der Scher-Modulus errechnet werden.

Mittelst dieser Ultraschall-Impulsmethode werden für Thoriumphosphatgallerten, deren Dichte 1,26 bei 20° betrug, bei Frequenzen von 0,625, 2,25 und 2,50 Mc/sec. über den Temperaturbereich 20° bis 50° C die elastischen Konstanten ermittelt. Die Longitudinalwellengeschwindigkeit nimmt in dem Maße zu, wie sich die Frequenz vergrößert und verringert sich im gleichen Ausmaße, wie die Temperatur zunimmt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

Srivastava, A. M.-Allahabad, **Ultraschalluntersuchung der elastischen Konstanten von Eisensilikatgelen.** (J. Phys. Coll. Chem. **55**, 1446, 1951). (9 S.)

In Fortsetzung der zuvor referierten Arbeit wurden die elastischen Konstanten auch für Eisensilikatgele für Frequenzen von 1,25, 2,25 und 2,50 Mc/sec. ermittelt.

W. Wittelsbach (Karlsruhe)

VI. Hochpolymere Stoffe

a) Holz, Zellulose (stoffkundlich)

Dieckman, S. F., J. G. Jarrell und R. S. Voris-Wilmington, Del., **Carboxymethylzellulose in der Form freier Säure.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 2287, 1953). (3. S.)

Carboxymethylzellulose, der Äther aus Oxyessigsäure und Zellulose ist sowohl als freie Säure wie als Natriumsalz in seiner Wasserlöslichkeit streng abhängig von der Anzahl Carboxymethylgruppen je Grundmolekül, und zwar ist diese Abhängigkeit bei Salz und Säure verschieden, so daß sich hieraus eine Möglichkeit der präparativen Darstellung der Säure sowie der Herstellung wäßriger Dispersionen dieser Säure im Gebiet ihrer Unlöslichkeit ergeben. Man kann hierzu die Methode des Ionenaustausches benutzen und kann mit Hilfe der wäßrigen Dispersionen Filme oder Überzüge herstellen, die für Textilien und Papier in Frage kommen oder man kann daraus Pigmentbindemittel für Tinten herstellen. Eine besondere Bedeutung könnte die Verwendung als Umhüllung für Arzneimittel haben, die sich nicht bei der sauren Reaktion des Magensaftes sondern erst bei schwach alkalischer Reaktion gewisser Darmabschnitte auflöst. Der Einfluß der Weichmacher Glyzerin und Dipropylenglykol auf die mechanischen Eigenschaften sowie die Herstellung der wäßrigen Dispersion der freien Säure werden eingehend beschrieben.

Sippel (Freiburg/Br.)

Scott, R. L.-Los Angles, **Fraktionierung von Zellulose.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 2532, 1953). (6 S.)

Für den Fall der Fraktionierung durch Fällung läßt sich aus dem thermodynamischen Gleichgewicht zwi-

schen der Lösungs-Phase und der gequollenen Phase (Niederschlag) die Wirksamkeit der Trennung der Polymerisationsgrade in Abhängigkeit von der mengenmäßigen Aufteilung des zu fraktionierenden Materials auf die einzelnen Fraktionen angeben. Der große Anteil niedrigmolekularen Materials in der ersten Fraktion hängt mit der starken Quellung des Niederschlags zusammen. Dieser Mangel kann durch Extraktion beseitigt werden. Es hat keinen Zweck, in zu viele Fraktionen aufzuteilen. Es ist besser, die Fraktionen nochmal zu fraktionieren. Empfehlenswert ist stärkere Verdünnung (1 g statt 10 g pro Liter). Die Wirksamkeit der stärkeren Verdünnung hängt mit dem oben erwähnten Quellungseffekt zusammen. Jedoch ist einer Verdünnung auf wesentlich weniger als 1 g/Liter eine wiederholte Fraktionierung vorzuziehen. Besondere Schwierigkeiten treten bei unvollständig substituierten Makromolekülen auf; wie z. B. bei Zellulosediacetat: der Fraktionierung nach dem Molgewicht kann sich eine Fraktionierung nach dem Acetylgehalt überlagern. Die chromatographische Trennung wird möglicherweise später einmal die Fällungs-Fraktionierung ablösen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Thomas, J. C.-Wilmington, Deleware, **Rasche Acetylierung imprägnierter Zellulose.** (J. Amer. Soc. **75**, 5346, 1953). (4 S.)

Wird Zellulose mit wäßrigen Lösungen, die einerseits Harnstoff oder gewisse Derivate des Harnstoffs, die Acetate gewisser aliphatischer oder zyklischer Amine, gewisse Amide oder Ammonsalze, andererseits Sulfate des Ammoniaks oder gewisse Amine enthalten, behandelt und getrocknet, so daß das Produkt beispielsweise 38% Harnstoff und 2% Ammonsulfat bezogen auf das Zellulosegewicht enthält, so ist es möglich, mit Hilfe von Essigsäureanhydrid allein, welches im großen Überschuß und bei hohen Temperaturen angewendet werden muß, eine außerordentlich rasche Acetylierung der Zellulose zur Triacetatstufe zu erreichen (etwa innerhalb einer Minute), wobei nach Angabe der Verfasser sehr hohe Polymerisationsgrade bei guter Löslichkeit erzielt werden. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades DP erfolgt in dem hierfür bis jetzt nicht benutzten Lösungsmittel Eisessig auf viskosimetrischem Wege, wofür die Formel $DP = 4780\ 10/\log \eta_r$ angegeben wird (η_r = relative Viskosität).

A. Sippel (Freiburg/Br.)

b) Übrige Kohlenhydrate

Ulman, M.-Potsdam-Rehbrücke, **Chromatographische Untersuchungen zur Säurehydrolyse der Kartoffelstärke,** 2. Mitt. (Makromolekulare Chemie **10**, 221 (1953). (13½ S.)

Hydrolisiert man nach dem in der 1. Mitteilung angegebenen Verfahren Kartoffelstärke mit 0,06—0,5% Salzsäurelösung, so lassen sich unabhängig von der Säurekonzentration zeitlich nacheinander papierchromatographisch folgender Zucker nachweisen: Glukose, Maltose, Maltotriose und ein weiterer noch nicht identifizierter. Man erhält die gleiche Reihenfolge, wenn man zunächst die Stärke in ihre beiden Anteile Amylose und Amylopektin trennt und sie dann für sich hydrolisiert. Die Monosaccharide werden nicht direkt von der Stärke abgespalten, sondern nachdem diese erst zu Zwischenprodukten abgebaut worden ist, wie ein Vergleich mit den Ergebnissen der Aluminiumoxydchromatographie zeigt.

Bei dem fermentativen Abbau der Stärke mit Diastase-Merck tritt zunächst Maltose, dann Maltotriose und schließlich Glukose auf. Da auch bei diesem Abbau Maltotriose anfangs gebildet wird, muß angenommen werden, daß auch beim Säureabbau sie ein ursprüngliches Spaltungs- und kein Reversionsprodukt ist, welches sich aus den einfachen Bestandteilen im Verlauf der Säurebehandlung aufbaut.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Pfeiffer, H. H.-Bremen, **Messungen des Silber-Dichroismus an Amyloidkomplexen in vitro.** (Expt. Cell. Res. **5**, 443, 1953). (6 S.)

Aus dem Dichroismus nach Weber silberimprägnierter Amyloide wird auf parallel zu mikroskopischen Längsstrukturen vorkommende Leptonen und Spalträume geschlossen. Vergleiche nach verschieden reicher Metallsalzaufnahme lassen eine besondere Molekelform und daraus folgende bestimmte Nebenvalenzbindungen des Substrats vermuten.

(Autorreferat.)

d) Elastomere und Weichmacher

Thirion, P.-Paris, **Koagulierung von verdünntem Latex durch Zinksulfat.** (Rev. Gén. du Caoutchouc **29**, 474—477, 1952). (S. 6)

Bei einer ganz bestimmten Zinkmenge, die vom Verfasser als „Salzindex" bezeichnet wird (Zinkmenge auf 100 g Latex) werden mit destilliertem Wasser verdünnte Latices bei einer bestimmten Konzentration und einer bestimmten Temperatur koaguliert. Frischer und durch Ammoniak konservierter Latex zeigen ein unterschiedliches Verhalten. — Die Versuche wurden mit einer 0,3%igen Zinksulfatlösung vorgenommen, die Versuchstemperatur war 40° bei konservierten, und 80° beim frischen Latex. Der Einfluß des Alters, der Konzentration, des anfänglichen p_H und der Gattung der geernteten Latices, der Reinigung durch Zentrifugieren und der Zugabe von Puffersubstanzen wurde untersucht. Die plötzlich auftretende Störung des kolloiden Gleichgewichts ist wahrscheinlich auf chemische Reaktionen des Zinks mit gewissen Latexbestandteilen zurückzuführen, die teils im Serum gelöst, teils durch Kautschukteilchen absorbiert sind, Untersuchungen, ob durch den „Salzindex" das Stabilitätsvermögen eines frischen oder eines konservierten Latex definiert werden kann, sind im Gange.

K. Steiner (Dachau)

e) Polyplaste, künstliche Klebstoffe, Weichmacher

Belmas, R.-Paris, **Verwendung von Füllstoffen im thermosensiblen Latex. I. II.** (Rev. gen. Caoutchouc **29**, 578—583, 1952 und **30**, 39—41, 1953). (9 S.)

I. Untersuchung über die Einverleibungsmöglichkeit von Füllstoffen in thermosensiblen Latex.

Das Verhalten unterschiedlicher Mengen anorganischer und organischer Füllstoffe in einem durch Trypsin oder ammoniakalisches Zinkacetat thermosensibel gemachten Latex wurde untersucht. Die Verteilung der Füllstoffe im Latex erfolgte durch 24stündiges Mischen in einer Kugelmühle mit Porzellanmahlkörpern, die Gelierung der gemischten Proben bei 70° in einer mit Zelluloseacetat-Lösung benetzten Form aus Aluminiumblech. Von Wichtigkeit sind chemische Reaktionsträgheit und leichte Dispergierbarkeit der Füllstoffe. Kieselgur und eine Kieselsäure in Form von Kügelchen von 10μ Durchmesser, Asbest und Torf sind wenig geeignet. Tone und kolloide Kaoline lassen sich nur in beschränkten Mengen einverleiben. Zelluloseacetat und Kumaronharz liefern Produkte von geringer Dichte.

Stärke und ihre Abkömmlinge sind als Verdicker, Mineralöle als Weichmacher zu empfehlen, Holz- und Korkmehl für alveolaren Kautschuk. Die besten Füllmittel sind Kreide, Quarzmehl und Latecyl (Gemenge von Kieselsäure und Kaolin), die man in wäßriger, mit einem Netzmittel versetzter Suspension dem Latex in Mengen von 60% und mehr einverleiben kann.

II. Mechanische Eigenschaften der mit Füllstoffen versetzten Mischungen.

Mischungen von Latex mit Kreide, Latexyl und Quarzmehl in Mengen bis zu 150% auf Latex berechnet, wurden nach Vulkanisation auf Bruchfestigkeit, Elastizitätsmodul, Bruchdehnung, Härte, Zerreiß- und Abriebfestigkeit, wiederholte Biegung und Alterung untersucht. Bruchfestigkeit und Bruchdehnung nehmen mit steigender Zugabe an Füllstoff ab, ebenso Zerreißfestigkeit und Alterungseigenschaften; Elastizität und Härte nehmen zu. Die Biegfestigkeit sinkt fast auf Null ab.

K. Steiner (Dachau)

VIII. Faden- und Folienforschung

b) Faser- und Fadenzustand

Jellinek, M. H., **Vinyl-Silikonharz-Behandlung von Glasfasern.** (Modern Plastics, November **1952**, S. 150). (1 S.)

Glas-Kunstharz-Verbindungen sind häufig dadurch gefährdet, daß Wasser in die Grenzfläche zwischen beiden Stoffen eindringt. Die zur Abwendung dieses Übels vorgeschlagene Behandlung des Glases mit Vinyltrichlorsilan ist mit dem Nachteil verbunden, daß offenbar bei der Bildung eines Vinyl-Silikonpolymers auf dem Glas HCl frei wird. Um die Säuredämpfe aus dem Fabrikationsbetrieb fernzuhalten, wurde ein Silikonpolymer entwickelt, das Vinylgruppen an jedem Si-Atom enthält. Dieses Kunstharz ist frei von Chlor, stellt ein neutrales kohlenwasserstofflösliches Polymer dar (Linde GS-1), haftet sehr fest am Glas und verhindert jegliche Benetzung durch Wasser. Das neue Kunstharz dürfte nicht nur für die Behandlung von Glasfasern, sondern allgemein für die Glasbehandlung auch in anderen Anwendungsgebieten von Bedeutung sein.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Ham, G. E. und P. W. Gann-Decatur, Ala., **Herstellung anfärbbarer faserbildender Verbindungen. Die Reaktion von Copolymeren aus Acrylnitril und Vinylchloracetat mit Aminen.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 2320, 1953). (3 S.)

Eine „Animalisierung" also Anfärbbarkeit mit sauren Wollfarbstoffen der bekanntlich schwer anfärbbaren Fasern aus Polyacrylnitril wird durch Einbau tertiärer Amine erzielt. Dieser Einbau wird dadurch bewerkstelligt, daß zunächst ein Copolymeres aus Acrylnitril und Vinylchloracetat hergestellt wird (Ammonpersulfat als Katalysator, Produkt enthält über 80% Acrylnitril), welches dann in Dimethylformamid zur Spinnlösung gelöst mit einer dem Chlorgehalt entsprechenden Menge Trimethylamin zum quaternären Ammonsalz umgesetzt und versponnen wird (primäre und sekundäre Amine eignen sich nicht, da sie Gelierung der Spinnlösung herbeiführen). Es ist weniger günstig, die Reaktion mit dem Amin unter Benutzung der fertigen Faser durchzuführen (für solche Nachbehandlungen kann man auch andere als tertiäre Amine benutzen, z.B. Ammoniak oder Zyklohexylamin). 7,8% Vinylchloracetat im Copolymeren genügte zur Erzielung einer guten Anfärbbarkeit.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Ham, G. E., A. B. Craig und P. W. Gann-Decatur, Ala., **Herstellung anfärbbarer faserbildender Verbindungen. Die Reaktion von Copolymeren aus Acrylnitril und Alkylenchloracetaten mit Aminen.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 2323, 1953). ($3^1/_3$ S.)

Die Animalisierung von Polyacrylnitrilfaser durch Copolymerisation von Acrylnitril und Vinylchloracetat und Nachbehandlung mit Aminen (siehe vorstehendes Referat) weist zwei Mißstände auf: partielle Hydrolyse des Vinylchloracetats unter den Bedingungen der Polymerisation und Gefahr der Gelierung der mit Aminen behandelten Spinnlösung. Anstelle von Vynilchloracetat wurden daher versuchsweise Allylchloracetat und Methallylchloracetat benutzt, die weniger zur Hydrolyse neigen. Bei der Polymerisation erwies sich eine Zugabe von etwas tert-Dodecylmerkaptan als förderlich zur Erzielung guter Löslichkeit des Produkts. Allylchloracetat erwies sich im Gegensatz zu Methallylchloracetat als unbrauchbar, weil es die Gelierung der Spinnlösung begünstigte. Fasern aus Copolymeren, die nur 3% Methyllylchloracetat enthielten, zeigten (nach Anwendung der Amine) gute Anfärbbarkeit gegenüber sauren Wollfarbstoffen; vorzuziehen ist auch in diesem Fall die Aminbehandlung an der Spinnlösung vorzunehmen. Bei hohen Temperaturen zeigten die Fasern im Gegensatz zu Polyacrylnitril-Fasern Verfärbung.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Böhringer, H.-Schwarza, **Einfluß der Verstreckung auf die physikalischen Eigenschaften von Perlonseide.** (Melliand Textilber. **34**, 822, 1953). (1 S.)

Mit zunehmender Verstreckung nehmen Elastizitätsgrad beim Bruch, durchschnittlicher Elastizitätsgrad, Wirkungsgrad des elastischen Arbeitsvermögens und Elastizitätsmodul zu, während der Betrag der elastischen Bruchdehnung abnimmt. U. U. läßt sich vollkommene Elastizität schon unterhalb der Streckgrenze erreichen. Die spezifische elastische Zerreißarbeit sowie die elastische Zähigkeit weisen bei einem Verstreckungsverhältnis 1:4,3 (welches Schwankungen unterworfen ist) ein Maximum auf, welches zugleich das Optimum für die Gebrauchstüchtigkeit darstellt. (Bezüglich Erläuterung der Begriffe siehe Textilpraxis 1949, S. 479.)

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Drisch, N. und L. Soep-Paris, **Grundsätzliche Verbesserungen der Struktur von Hydratzellulosefasern.** (Text. Res. J. **23**, 513, 1953). (9 S.)

Vff. betonen vier Hauptunterschiede zwischen Natur- und Chemiefasern auf Zellulosebasis: die höhere Bruchdehnung der Chemiefasern, ihren niedrigeren Polymerisationsgrad, die Strukturunterschiede (Betrag des kristallinen Anteils) und das höhere Wasseraufnahmevermögen der Chemiefasern bzw. die niedrigere relative Naßfestigkeit. Am schwierigsten sei es, die innere Struktur der Chemiefasern derjenigen der Naturfasern anzugleichen. Eine wichtige Rolle spielt die zu große Streuung des Polymerisationsgrades der gewöhnlichen Hydratzellulosefasern, d. h. der hohe Anteil niedriger Polymerisationsgrade. Nach der Auffassung der Autoren verliert Baumwolle nicht durch Mercerisierung, Abbau zu einem DP-Wert 500 und Umsatz mit CS_2 ihre hohe relative Naßfestigkeit, sondern erst durch die Überführung in eine Lösung. Die erfolgreichen Maßnahmen der Autoren bei der Herstellung ihrer den Naturfasern nahekommenden BX-Faser bestehen in der Anwendung großer Mengen CS_2, wodurch die Kristallite bzw. Micellen ohne Zerlegung in einzelne Molekülketten als Ganzes löslich werden sollen. Die Xanthogenierung wird zur Vermeidung des Abbaues bei völligem Sauerstoffausschluß vorgenommen und es wird ein DP-Wert

von 550 erreicht. Ähnlich wie bei Lilienfeld-Kunstseide werden Fällbäder mit hohem Schwefelsäuregehalt zum Streckspinnen benutzt. Zwischen Schwefelsäuregehalt des Fällbads und Schwefelkohlenstoffgehalt der Makromoleküle muß dabei eine lineare Beziehung bestehen. Die neue Faser besitzt interfibrilläre Hohlräume, die für die Verstreckung vorteilhaft sein sollen. Vorteile der neuen Faser sind außer einer hohen absoluten Reißfestigkeit bei ausreichender Bruchdehnung: hohe relative Naßfestigkeit, Schlingenfestigkeit, hoher Elastizitätsmodul, gute Knitterbeständigkeit und niedrige Quellung in Alkalien. Die Anfärbbarkeit ist besonders gut. Ein Hauptanwendungsgebiet dürfte Reifencord, besonders hochbeanspruchter Reifen, sein.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Jackson, D. L. C.-Geelong, Australien, **Veredlung der Wolle durch Anwendung linearer synthetischer Polyamide. III. Teil: Vorbehandlung der Wolle.** (Text. Res. J. **23**, 616, 1953). ($6^1/_2$ S.)

Die Verfilzungsschrumpfung der Wolle kann durch Auflagerung von N-alkoxyl-polyamiden vermindert werden. Hierbei stören Seifen und Öle. Der Effekt der Polyamidauflage wird wesentlich verbessert durch eine gründliche vorherige Reinigung der Wolloberfläche entweder durch Extraktion mittels Äthanol oder durch Behandlung mit Wasserstoffperoxyd. In diesen Fällen genügen schon 3% Polyamidauflage (bezogen auf Wollgewicht) zur Verhütung der Verfilzung.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Reeves, W. A. und J. D. Guthrie-New Orleans, **Animalisierung von Baumwolle.** (Text. Res. J. **23**, 522, 1953). ($5^1/_2$ S.)

Frühere (Text. Res. J. **17**, 625, 1947) Versuche zur Animalisierung von Baumwolle mittels 2-Aminoäthylschwefelsäure werden unter energischeren Bedingungen an Baumwolle in verschiedenen Stadien der technischen Fertigung weitergeführt, wobei meist ein Stickstoffgehalt über 0,4 bis 0,7% erzielt wurde; der Stickstoffgehalt stieg mit dem Gehalt an Natriumhydroxyd. Niedrigere Stickstoffgehalte wurden erzielt, wenn an Stelle von Aminoäthylschwefelsäure das Monohydrat des 1,3-Diamino-2-sulfatopropansulfats oder Sulfatoäthyl-äthylendiaminhydrochlorid, 2 (2-sulfato-äthyl)-pyridin, 3-Sulfato-propylamin, 2-Sulfato-äthyl-dimethylamin oder das Hydrat des Monokaliumsalzes von Di-(sulfato-äthyl)-Amin benutzt wurde oder wenn nach Befeuchtung mit Epichlorhydrin mit einer heißen Lösung von Äthanolamin und Natriumhydroxyd behandelt wurde.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Reeves, W. A., O. J. McMillan jr. und D. J. Guthrie-New Orleans, **Chemische und physikalische Eigenschaften animalisierter Baumwolle.** (Text. Res. J. **23**, 527, 1953). ($5^1/_2$ S.)

Animalisierte Baumwolle (vgl. vorstehendes Referat) nimmt nicht nur die meisten Baumwollfarbstoffe sehr rasch auf (von denen einige, namentlich Direktfarbstoffe, auf animalisierter Baumwolle licht- und waschechter sind als auf gewöhnlicher Baumwolle), sondern auch Säurefarbstoffe; diese sind allerdings nicht waschecht. Die Brennbarkeit der animalisierten Baumwolle kann entweder durch Reaktion der Aminogruppen mit Tetrakis(-hydroxymethyl-)phosphoniumchlorid oder durch Benutzung solcher Farbstoffe erhöht werden, die Schwefelsäure- oder Phosphorsäurereste enthalten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Nimer, E. L., J. A. Lasater und H. Eyring-Salt Lake City, **Mechanische Eigenschaften von Baumwollfasern. III. Teil: Einfluß von Alkalihydroxyd auf gespannte Fasern.** (Text. Res. J. **23**, 629, 1953). ($10^1/_2$ S.)

Mit den im I. Teil beschriebenen Methoden wurde die Einwirkung von Alkali auf den zeitlichen Verlauf der Relaxation von Baumwollfasern untersucht. Es erfolgt beim Eintauchen in die Alkalilösung momentan eine Spannungsabnahme (Geschwindigkeit nicht meßbar), deren Ausmaß im Bereich nicht zu hoher Alkalikonzentrationen proportional der Alkalikonzentration und im Temperaturbereich von 0°—60° C unabhängig von der Temperatur ist. (Wird die Faser einige Minuten später noch einmal gedehnt, so klingt nunmehr die Spannung allmählich ab.) Die Wirkung der verschiedenen Alkalihydroxyde nimmt mit zunehmender Hydratation der Kationen ab. Gewisse Besonderheiten treten nur bei Kaliumion auf. Es wird angenommen, daß durch die Alkalieinwirkung Wasserstoffbrückenbindungen aufgehoben werden. Ähnlich wie in den vorangegangenen Mitteilungen werden zwei Relaxationsmechanismen festgestellt, die mit verschiedener Geschwindigkeit funktionieren. Zur anschaulichen Darstellung können die gleichen Maxwellschen bzw. Voigtschen Modelle wie in den vorangegangenen Mitteilungen benutzt werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Folienzustand (Papier)

Morgan, P. W.-Wilmington, Del., **Struktur und Wasserdampfdurchlässigkeit filmbildender Polymerer.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 2296, 1953). (11 S.)

Die Durchlässigleit von makromolekularen Filmen für Wasserdampf ist gering, wenn die Makromoleküle aus gesättigten Kohlenstoffketten bestehen, unverzweigt sind, sowohl in der Längsrichtung wie senkrecht dazu symmetrisch gebaut sind und wenn ihre Substituenten klein und nicht hydrophil sind. Der Polymerisationsgrad hat keinen erheblichen Einfluß, dagegen nimmt die Durchlässigkeit mit wachsender Orientierung der Moleküle und zunehmendem Betrag des kristallinen Anteils zu, ohne daß Kristallinität ohne weiteres Wasserdampfundurchlässigkeit verbürgt. Für die Untersuchung benutzt wurden Filme von 35—40 μ Dicke, die Durchlässigkeitsprüfung geschah nach Charch und Scroggie (Paper Trade J. **101**, 31, 1935). Untersucht wurden hauptsächlich Polymere und Copolymere des Äthylens und seiner verschiedensten Derivate (Vynilderivate), Polyamide, Polyester, sowie verschiedene Arten des künstlichen Kautschuks (insgesamt über 100 Polymere). Besonders niedrige Wasserdampfdurchlässigkeit wiesen auf: Filme aus Polyäthylen, Kautschukhydrochlorid, Copolymere des Vinylidenchlorids, Polytetrafluoräthylen, Polytrifluorchloräthylen und Copolymere aus Isobutylen und Isopren. Besonders wasserdampfdurchlässig sind Filme auf Basis Amide, Ester und Acetate. Eine Ausnahme macht der hoch kristalline Polyester aus Terephthalsäure und Glykol. Auch das hochkristalline Poly-2,3-dichlor-butadien macht eine Ausnahme von der Regel, daß ungesättigte Polymere gut wasserdampfdurchlässig sind. Nachchlorieren von Polyvinylchlorid ändert die Wasserdampfdurchlässigkeit nicht wesentlich, wohl aber ist dies der Fall, wenn ungesättigte Kautschukarten chloriert werden.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Amborski, L. E. und D. W. Flierl-Buffalo, N.Y., **Physikalische Eigenschaften von Filmen aus Polyestern aus Glykol und Terephthalsäure.** (Ind. Eng. Chem. **45**, 2290, 1953). (6 S.)

Die mechanischen, thermischen, elektrischen, optischen und chemischen Eigenschaften sowie die Durch-

lässigkeit für Gase und Dämpfe von Filmen aus Polyestern aus Glykol und Terephthalsäure (Mylar-Filmen) werden eingehend beschrieben und verglichen mit denen von Filmen aus Polyäthylen, Zelluloseacetat und Zellophan. Besonders hervorgehoben wird die geringe Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften; es tritt auch bei — 60° C kein Sprödwerden auf und längere Einwirkung hoher Temperaturen wird gut ertragen; merkliche Änderungen treten erst oberhalb 100° C auf, bei etwa 200° C liegt die Grenze der Brauchbarkeit. Infolge der geringen Wasseraufnahme sind die mechanischen Eigenschaften auch vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft wenig abhängig. Die Verschweißung erfordert gewisse besondere Vorkehrungen; die Brennbarkeit ist gering. Das Infrarotsorptionsspektrum sowie die UV-Durchlässigkeit wird ausführlich angegeben. Die Beständigkeit gegenüber Äthylacetat, Aceton, Xylol, Dioxan, Trichloräthylen und Eisessig ist erheblich. Die Beständigkeit gegenüber Säuren ist besser als diejenige gegenüber Alkalien.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Götte, E., **Ermittlung des Waschvermögens von Textilhilfsmitteln im Laboratorium. I. Fremdstoffe auf Textilien.** (Melliand Textilber. **34**, 754, 1953). (2 S.)

Um das Waschvermögen von Waschmitteln und Hilfsmitteln kennenzulernen, muß man auch wissen, welches die Fremdstoffe sind, die während der Verarbeitung und durch den Gebrauch auf die Textilien kommen. Es werden unterschieden Fremdstoffe, die auf rohen Baumwoll- und Bastfasern vorhanden sind (Wachse, Pektine und Lignin). Sie werden durch alkalische Abkochung und Bleichen, auch durch Fermente entfernt. Schafwollen sind mit Wollwachs, Staub, organischen Salzen und Kot verunreinigt. Sie werden gewaschen. Seide läßt sich in verdünnten Seifenlösungen leicht vom Sericin befreien. Fremdstoffe, die während der Verarbeitung auf die Faser kommen. Schlichten müssen sich nach dem Verweben leicht entfernen lassen, was manchmal mit Wasser, aber auch auf chemischem und biologischem Wege gelingt, und Oleinschmelzen, die sich leicht mit einer Sodalösung entfernen lassen. Die Prüfung der Auswaschbarkeit von Schmelzen erfolgt mit Sudan-Violett RR, das die Fettstoffe färbt, so daß das Verschwinden der Farbe den Maßstab für die Auswaschbarkeit der Schmelze bildet. Fremdstoffe, die sich infolge des Gebrauchs auf den Textilien befinden. Diese bilden den eigentlichen Schmutz. Er besteht aus Schweiß, Hautfett und Staub. Der Schweiß enthält hauptsächlich Wasser, Natriumchlorid und Harnstoff. Säurestufe 3,8—6,4. Aus dem Harnstoff bildet sich Ammoniak, wodurch der Stufenwert erhöht wird. Hautfette enthalten neben Fettsäure-Glyzeriden auch Fettsäureester aliphatischer, gesättigter einwertiger Alkohole, sowie Cholesterin und seine Abkömmlinge. Unverseifbar sind 40—45% des Hautfettes. Die mit der äußersten Epidermis abgestoßenen Zellfette enthalten mehr Cholesterin. Schmelzpunkt des Hautfettes 33—36° (Nähe der Körpertemperatur). Im Hautwachs sind etwa 50% Alkohole, die z. T. aus Cholesterin, Dihydro-cholesterin und Ergosterin, zu 21—42% aus Terpenalkoholen und zu 30—51% aus Wachsalkoholen bestehen. — Hemden, Kopfkissenbezüge, Mundtücher, Strümpfe und Kragen nehmen etwa 0,75% öligen Schmutz auf. Vergilbte Stellen eines Kopfpolsters enthielten 12% ätherlösliche fettige Anteile. Die natürlichen Anschmutzungen enthalten ferner Staub, der von den fettigen Ausscheidungen festgehalten wird und der auch selbst fettige Anteile (Bohnerwachs, Mineralöl) mitbringen kann. Staub aus Schreibstuben enthielt 9,5% Fett, beim Vergleich von Düsseldorfer Staub mit solchem aus 6 amerikanischen Großstädten zeigte sich eine bemerkenswerte Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung. Die feinsten Staubteilchen sind am schwersten zu entfernen und bilden die schwierigste Aufgabe des Weißwaschens. Die Fettgehalte von Stauben liegen zwischen 5 und 13%. Die Haftfestigkeit des Schmutzes ist für seine Auswaschbarkeit von größerer Bedeutung, als seine Zusammensetzung. Von großem Einfluß ist die Art der Substrate, die den Schmutz tragen und der Zustand ihrer Oberfläche. Bekannt ist, daß das Haftvermögen von Schmutz an Wolle weniger groß ist als an Baumwolle. Auch Polyamidfasern werden schwerer angeschmutzt als Baumwolle. Die Auswaschbarkeit wird durch Lagern vermindert. Der Schmutz wandert in die feinsten Kapillaren der Fasern. Darauf beruht die Alterung. Zusammenfassend ergibt sich, daß infolge der Verschiedenheit der Fremdstoffe auf Textilien die Ermittlung des Waschvermögens eine höchst komplexe Aufgabe darstellt.

K. Braß (Lindau)

Alexander, P. und G. A. Meek, **Anwendung von Ultraschallwellen zum Färben.** (Textilber. **34**, 57, 133 und 214, 1953). ($5^1/_2$ S., 6 Abb., 4 Tab. und 3 Konstitutionsformeln)

Die Veröffentlichung bringt Nachweise aus dem einschlägigen Schrifttum, das z. T. bei uns noch unbekannt oder infolge des letzten Krieges noch nicht allgemein zugänglich war. So erfahren wir erst jetzt, daß die Russen Sokolov und Turmanski die ersten waren, die die Einwirkung von Schallwellen auf das Färben von Baumwollgeweben untersuchten. Sie veröffentlichten ihre Versuche 1941. Zehn Jahre später erschien die Arbeit von M. Bräuer und 1952 drei Veröffentlichungen des Reutlinger Arbeitskreises H. Rath. Über diese letzteren vier Untersuchungen (Textilber. **32**, 701, 1951 und **33**, 211, 311 und 859, 1952) habe ich hier schon berichtet. Daß aber auch noch früher die Wirkung der Beschallung beim Färben verschiedener Fasern geprüft worden ist, ersieht man aus der Aussprache über die Versuche von Bräuer (Textilber. **32**, 707, 1951). — Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, herauszufinden, ob die Ultrabeschallung der üblichen Bewegung in der Färbeflotte in bezug auf die Geschwindigkeit des Färbens überlegen ist. Die Umstände, welche die Färbegeschwindigkeit beeinflussen, werden daher geprüft, nämlich die Beförderung des Farbstoffs durch die Lösungen, das Ausmaß der mechanischen Bewegung und jenes der Aggregation, die Diffusion des Farbstoffs in und durch die Faser und die Temperatur. Ausführliche Angaben werden über die angewendeten Apparaturen gemacht. Da ein piezoelektrischer Oszillator nicht zur Verfügung stand, arbeitete man mit einem Magnetostriktionsvibrator. Die brauchbarste Frequenz betrug etwa 17 kHz, Höhe des Wirbels 2 cm. Die Gewebestücke (je 2 g) wurden oberhalb der vibrierenden Nickelplatte befestigt. Proben der Färbeflotte wurden entnommen, geprüft, und so Erschöpfungskurven erhalten. Weiterhin verwendete man einen Apparat, der es erlaubte, die Färbeflotte umzupumpen und als Wirbel von 2 cm Höhe in das Färbegefäß zurückzukehren. Angewendete Farbstoffe: A) Orange II auf Wolle in saurem Bad, B) Chlorazolhimmelblau (Benzidindisazofarbstoff, mäßig aggregiert) auf Baumwolle, C) Polargelb R (Pyrazolondisazofarbstoff, stark aggregiert), auf Wolle in neutralem Bad. Nachdem durch Versuche die Ergebnisse von Sokolov auch im Düsenapparat, also ohne Ultraschall, sich erzielen ließen, führten die Versuche mit den obigen drei Farbstoffen zu verschiedenen Ergebnissen. Im Falle A sind Ultraschall und Rühren gleichwertig. Im Falle B vergrößerte der Ultraschall die

Farbstoffaufnahme nur auf das 1,4fache. Die Fälle B und C ließen erkennen, daß die Ultraschallwellen keine ausgeprägte Wirkung auf den Aggregationsgrad von Farbstoffen ausüben, aber bessere Dispergierung von Teilchen hervorbringen. Beim Färben von wasserlöslichen Farbstoffen sind die Ultraschallwellen nur mechanisch wirksam. Ultraschallwellen begünstigen das Färben mit suspendierten unlöslichen Farbstoffen, z. B. für Acetatseide oder Nylon, aber auch das Färben mit Küpenfarbstoffen.

K. Braß (Lindau)

Boulton, J., **Die Einheitstheorie der Textilfärbung.** (Melliand Textilber. **34**, 436 und 527, 1953). (6 S., 13 Abb.)

Die Faserstoffe bestehen aus makromolekularen Ketten, die parallel zur Faserachse gelagert sind. Diese Ketten liegen in dem kristallinen Teil der Faser gleichmäßig und dicht. Die anderen Teile aber mit lockerer, zufälliger Packung werden als amorph angesehen. Die Festigkeit der Fasern beruht auf den Hauptvalenzen innerhalb der makromolekularen Einheiten und auf den Valenzen von Wasserstoffbrücken und Salzbrücken. Das Färben besteht in der Einführung der Farbstoffmoleküle in die Räume zwischen den Ketten. Dieses Eindringen erfordert eine gewisse Auflockerung (Quellung) des Baues der Fasern, für die das Wasser der Färbeflotte sorgt. Der Anfang theoretischer Überlegungen über das Zustandekommen von Färbungen ist verknüpft mit der Viskose-Kunstseide. Nach den dabei von C. M. Whittaker gemachten Beobachtungen entwickelte sich die Forschung über die Kinetik des Färbens, über das Gleichgewicht im Färbevorgang und über die Einflüsse auf den letzteren. Die „Affinität" der Farbstoffe zur Faser wurde in die beim Färben wirksamen Vorgänge aufgeteilt. Die direkt ziehenden Farbstoffe werden als kolloide Elektrolyte betrachtet, die bestrebt sind, zu aggregieren. Daher ist das Färbebad ein polydisperses System, worin sich einzelne Moleküle mit Aggregaten verschiedener Größe in einem dynamischen Gleichgewicht befinden. Zu Beginn des Färbens erfolgt Adsorption von Molekülen und kleinen Aggregaten an der Faseroberfläche, von wo einzelne Moleküle ins Innere eindringen und mit den amorphen Bereichen der Zellulose „Koordinationskomplexe" bilden. Es werden Wasserstoffbrücken zwischen den OH-Gruppen der Zellulose und den Substituenten des Farbstoffs gebildet. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs bestimmt die Diffusion des Farbstoffes in die Faser und seine Adsorption durch die Faser. Das geht so lange vor sich, bis sich zwischen Flotte und Faser ein reversibles Gleichgewicht eingestellt hat. Es kann daher der Wärmevorgang gekennzeichnet werden a) durch die Geschwindigkeit der Aufnahme des Farbstoffes, b) durch die Farbstoffaufnahme im Gleichgewicht. a und b hängen ab vom Farbstoff, Elektrolytkonzentration und Temperatur. Die Diffusionsgeschwindigkeiten, die sich durch Zugabe von Elektrolyten stark beeinflussen lassen, liegen in einem Bereich von 1:4000. Durch diese Zugabe wird die anfangs gebildete Oberflächenschicht von Farbstoff auf der Faser rasch vergrößert. Daraufhin beginnt seine Wanderung in das Innere der Faser. Der Vorgang muß so geregelt werden, daß die anfänglich adsorbierte Schicht nur wenige Farbstoffmoleküle dick ist. Die aufgenommenen Farbstoffmolekeln haben die Tendenz, zu desorbieren, weil Natriumionen abdissoziieren, und die Farbstoffionen diesen folgen müssen, um die elektrische Neutralität aufrecht zu erhalten. Die Zugabe von Salz verschiebt das Gleichgewicht zugunsten der Faser. Für das Studium der Kinetik des Färbevorganges wird zurückgegriffen auf die Diffusionsgleichung von Fick. Es wird daran erinnert, daß man vor etwa 10 Jahren festgestellt hat, daß die Substantivität der direkt ziehenden Farbstoffe gegenüber Viskose-Kunstseide durch die Gleichung $x = c^n$ zum Ausdruck kommt. Es handelt sich also um Adsorption, die der Berichterstatter 1927/28 von der Aufnahme einfacher aliphatischer Verbindungen durch Baumwollzellulose und Viskose-Kunstseide beobachtet hat (Angew. Chem. **38**, 853, 1925, und **40**, 1218, 1927; Kolloid-Z. **45**, 244 und 256, 1920). — Beobachtungen anderer Chemiker zum Studium von Färbevorgängen werden nicht erwähnt.

K. Braß (Lindau)

Darnwalla, E. H. und H. A. Turner-Manchester, **Studien über die grundlegenden Vorgänge beim Bedrucken von Textilien. VI. Der Übergang von dispersen und wasserlöslichen Farbstoffen auf Nylon während des Dämpfens.** (Text. Res. J. **23**, 440, 1953). ($8^1/_4$ S.)

Untersucht wurden wasserlösliche Säurefarbstoffe und Acetatfarbstoffe. Bei einem Teil der Versuche waren die endständigen Aminogruppen des Nylons durch Acetylgruppen verschlossen. Bei Solacet Fast Scharlach B und den drei benutzten Säurefarbstoffen war die Gleichgewichtsfarbstoffadsorption proportional dem Gehalt an freien Aminogruppen.

Beim Übergang der Farbstoffe von der Stärkepaste zu Nylon liegt das Gleichgewicht für Nylon um so ungünstiger je höher der p_H-Wert ist. Auch Kochsalzzugabe erniedrigt die von Nylon aufgenommene Farbstoffmenge. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Farbstoffaufnahme werden ebenfalls bei den einzelnen Farbstoffen ermittelt. Mit einer Ausnahme nehmen sie in allen Fällen zu mit abnehmender Anfangskonzentration des Farbstoffs in der Stärke-Phase; die Abhängigkeit vom Molgewicht der Farbstoffe ist bei löslichen und kolloid-dispersen Farbstoffen entgegengesetzt, bei ersteren beschleunigt hohes Molgewicht die Übertragung. Bei vergleichbaren Anfangskonzentrationen in der Stärke ist die Übertragungsgeschwindigkeit bei löslichen Farbstoffen größer als bei kolloiddispersen.

A. Sippel (Freiburg/Br.)

Fong W. und H. P. Lundgren-Albany, Californien, **Vorkehrung gegen das Wiederabsetzen von Schmutz auf Textilien beim Reinigen.** (Text. Res. J. **23**, 769, 1953). (7 S.)

Das Wiederabsetzen von Schmutz (hochdispersem Kohlenstoff) bei Modellwaschversuchen (mit Baumwollgeweben) kann durch Anwendung von Proteinen und Polypeptiden verhindert werden. Für diese Wirkung ist der Prolingehalt maßgebend; daher sind Gliadin, Keratin aus Federn, Casein und Gelatine besonders wirksam; die gute Wirksamkeit von Polyvinylpyrrolidon wird mit einer gewissen konstitutiven Ähnlichkeit in Verbindung gebracht. Mittlere Molgewichte wirken am günstigsten. Daher wirken bei Polyvinylpyrrolidon, wo Molgewichte zwischen 40000 und 750000 vorkommen, die Substanzen mit niedrigeren Molgewichten besser (ähnliches gilt für Polyvinylacetat, welches partiell desacetyliert ist), dagegen bei Polyäthylenglykol, wo Molgewichte zwischen 400 und 8000 vorkommen, die höheren Molgewichte. Ionisierte Makromolekulare sind unbrauchbar. Der Effekt ist stark vom Elektrolytgehalt und vom p_H-Wert abhängig.

Sippel (Freiburg/Br.)

XIV. Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Pfisterer, H.-Karlsruhe, **Elektronenmikroskopische Gefügeanalyse keramischer Werkstoffe I.** (Ber. Dtsch. Keram. Gesellsch. **30**, 216, 1953). ($4^2/_3$ S.)

Bei der Herstellung übermikroskopischer Aufnahmen von massiven keramischen Werkstoffen bereitet die Anfertigung von brauchbaren Abdrucken gewöhnlich beträchtliche Schwierigkeiten. Hier wird ein einfaches und auch für Reihenuntersuchungen anwendbares Verfahren beschrieben, das sich bei Gefügeuntersuchungen an Elektrohartporzellan bewährte. Ein Stückchen Triafol (Acetobutyratfolie ohne Weichmacher, Farbwerke Bayer, Werk Dormagen) wird auf einer Seite mit Methylacetat angelöst und dann auf die Probenoberfläche gedrückt. Die bereits nach wenigen Minuten getrocknete Folie kann auch von rauhen Oberflächen bequem abgezogen werden. Dieser Primärabdruck wird dann in der üblichen Weise weiterbehandelt, z. B. durch Bedampfung mit SiO oder Schwermetallen. Die Ausbeute an guten Abdrucken ist recht hoch, wenn man die bedampften Folien auf der SiO-Seite mit einer $^1/_2$ bis 1 mm starken Paraffinschicht verstärkt. So wird das Zerreißen der SiO-Haut bei der Ablösung des Triafols in Methylacetat verhindert. Zur Erzielung einer höheren Auflösung verwendet man Kohleabdrucke, die nach dem bei der technischen Karbowidherstellung üblichen Verfahren angefertigt werden. Bei dem untersuchten Porzellan heben sich in den übermikroskopischen Bildern die im Innern liegenden großen Quarzkörner deutlich von der umgebenden Glasphase mit den Mullitausscheidungen ab.

G. Haase (Frankfurt/M.)

West, W. J.-La Habra (California), **Größenbestimmung von Tonteilchen in wäßrigen Suspensionen durch Röntgenstrahl-Kleinwinkel-Beugung.** (J. Coll. Scie. **7**, 295, 1952). (11 S.)

Die Teilchengrößenbestimmung durch Kleinwinkelbeugung besitzt die wesentlichen Vorteile, daß die Proben verhältnismäßig groß sein können und daß auch Zustandsänderungen gut erfaßt werden, weil der Meßvorgang nicht störend in die Probenstruktur eingreift. Die Größenzunahme der trockenen Tonteilchen bei der Hydratisierung in wäßriger Suspension ist zu der Quellfähigkeit proportional. Die Tonsuspensionen mit den größten Teilchen haben auch die größte Viskosität und die größte Gelfestigkeit. Die Viskositätsverminderung, die durch gewisse Zusätze (z. B. von Tetranatriumpyrophosphat) erreicht wird, ist von einer Reduktion in der Teilchengröße begleitet.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Capps, W.-Washington, **Die Viskosität des Glases.** (J. Coll. Scie. **7**, 334, 1952). (9 S.)

Es wird eine Übersicht über einige Meßmethoden, die damit gewonnenen Ergebnisse und deren Deutung gegeben. Nach Stanworth ist im Tieftemperaturgebiet bei binären Silikaten die Stärke der Bindung zwischen dem Alkali- und dem O-Atom der entscheidende Faktor. Bei hohen Temperaturen wird die Glasstruktur aufgeweitet, und die Größe der Ionen bestimmt die Viskosität. Lithiumsilikate fließen leichter als Natrium- oder Kaliumsilikate. Von großem Interesse sind systematische Untersuchungen über die Viskosität der gleichen Alkalisilikate im Tieftemperaturgebiet. Das viskose Fließen des Glases kann nicht auf der Basis einer Bewegung von diskreten molekularen Gruppen erklärt werden, die mit der Temperatur ihre Größe ändern. Die Viskosität darf als Maß des Widerstandes angesehen werden, der der Bewegung der Ionen entgegengesetzt und teils durch die Größe der Ionen und teils durch die zwischen ihnen wirkenden Bindekräfte bestimmt wird. Keine der bisher vorgeschlagenen Theorien erklärt die Fließeigenschaften des Glases allgemein befriedigend.

G. Haase (Frankfurt/M.)

XVII. Laboratoriumsverfahren

a) Methoden und Geräte

Föppl, L.-München, **Fortschritte in der Spannungsoptik.** Kunststoffe **43**, 346, 1953). ($3^1/_2$ S.)

Die früher zur Herstellung von Modellkörpern hauptsächlich benutzten Kunststoffe (aus der Phenol-Formaldehydgruppe) wiesen den großen Nachteil auf, daß sich mit dem Ausdünsten von Wasser an der Oberfläche störende Randeffekte einstellten. Plexiglas gehört zwar zu den vom Randeffekt freien Kunststoffen, sein spannungsoptischer Effekt ist aber sehr gering. Die jüngsten Erfolge in der Spannungsoptik beruhen nun im wesentlichen auf der Anwendung neuer Kunststoffe. Seit zwei Jahren verwendet der Verf. einen von der Dynamit-AG. Troisdorf unter der Bezeichnung VP 1527 hergestellten Kunststoff (ein Polyesterharz) vor allem zur Anfertigung von Unterrichtsmodellen, ohne daß sich in dieser Zeit ein Randeffekt bemerkbar machte. Die Körper lassen sich immer wieder elastisch beanspruchen, und man erhält bei gleicher Belastung immer wieder das gleiche Isochromatenbild. Auch räumliche Spannungszustände werden durch solche Modelle zugänglich. Man unterwirft den beliebig geformten Modellkörper einer gewünschten Belastung, während er sich bei etwa 80° C im Wärmeofen befindet. Unter bleibender Last kühlt man ab. Entfernt man die Last nach dem Erkalten, so bleibt der spannungsoptische Effekt erhalten (Einfrier-Verfahren). Schneidet man jetzt den Körper in Scheiben, so läßt sich aus deren Isochromatenbildern ein Einblick in den räumlichen Spannungszustand gewinnen.

G. Haase (Frankfurt/M.)

Berichtigung

The Reological Diagram

By A. de Waele and G. L. Lewis (London)

(Kolloid-Z. **133**, 2/3, 1953)

Seite 87, linke Spalte, 7. Absatz muß richtig lauten:

Total stress applied $= S_f + S_v = F_o - F_o \cdot \exp(-T \cdot v) + v/\mu$, where $\mu = dv/dS$ etc. [1 A]

Figure 4, Abszissenbezeichnung muß richtig lauten:

$h^{\frac{5}{2}}$ (nicht $\frac{5}{8}$!)

Seite 90, linke Spalte, 5. Absatz, Zeile 6, muß vollständig lauten:

p. 1110 (Oxford University Press)

Gleichung [13] muß richtig lauten:

$$F_2 \cdot \exp(-T \cdot v) = F_2/10^4 \text{ etc.}$$

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate Prof. Dr. Lothar Hock, Gießen und Marburg/L.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7 — Geschäftsstelle: Dr. F. Peters, Hagen/Westf., Blumenstraße 15

Zahlungen sind zu richten an Kolloid-Gesellschaft e. V., Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473.

Neue Folge Nr. 14 *Februar 1954*

Ehrungen

Prof. Dr. Dr. h. c. O. Bayer, Dir. d. Farbenfabr. Bayer, Leverkusen, wurde die Gauß-Weber-Medaille der Math.-Naturw. Fakultät der Univers. Göttingen verliehen.

Dir. Dr. O. Böhme, Mitgl. d. Vorstandes der Farbenfabr. Bayer AG., Leverkusen, wurde zum Ehrensenator der Univers. München ernannt.

Prof Dr. J. A. Goubeau, Stuttgart, wurde auf der GDCh.-Hauptvers. in Hamburg am 16. 9. 1953 der Alfred-Stock-Gedächtnispreis verliehen.

Prof. Dr. H. P. Kaufmann, Münster, Prof. Dr. Vieweg, Braunschweig und Prof. Dr. W. Flaig, Braunschweig, wurden zu Ehrenräten des Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Madrid, ernannt.

Prof. Dr. rer. nat., Dr. med. h. c. R. Klenk, Köln, wurde die Normann-Medaille der Dtsch. Gesellschaft f. Fettwissensch. verliehen.

Den Nobelpreis für Medizin 1953 erhielten zu gleichen Teilen Prof. H. A. Krebs und Prof. F. A. Lipman.

Prof. Dr. F. Lynen, München, wurde die „Biochemie-Medaille" der „Société de Chimie Biologique", Paris, verliehen.

Prof. Dr. phil., Dr.-Ing. h. c. M. Pier, Heidelberg, wurde zum Ehrenmitglied der Deutsch. Ges. f. Mineralölwissensch. u. Kohlechemie ernannt.

Geh. Reg. Rat, Prof. Dr. R. Schenck, Aachen, wurde die Carl-Lueg-Gedenkmünze des Vereins d. Dtsch. Eisenhüttenleute verliehen.

Dr. E. Schott, Mainz, Geschäftsleiter der Fa. Schott & Gen., Mainz, Vorstandsmitglied d. Dtsch. Glastechn. Ges., wurde der Dr. rer. nat. h. c. der naturw. Fakultät d. Univers. Mainz verliehen.

Prof. Dr. I. N. Stranski, Berlin, wurde zum Ehrenmitglied der Dtsch. Mineralog. Ges. gewählt.

Prof. Dr.-Ing. E. Terres, T. H. Karlsruhe, wurde die Carl-Engler-Medaille verliehen.

Dr. E. H. Vits, Vorsitzer des Vorstandes der Verein. Glanzstoff-Fabriken AG., Wuppertal-Elberfeld, wurde das Große Verdienstkreuz des Verdienstordens der Bundesrepublik Deutschland und durch die Univers. Münster der Dr. rer. pol. h. c. verliehen.

Prof. Dr. med. O. Warburg, Dir. des Max-Planck-Inst. f. Zellphysiologie, Berlin-Dahlem, wurde anläßlich seines 70. Geburtstages das Große Verdienstkreuz mit Stern des Verdienstordens der Bundesrepublik verliehen.

Prof. Dr.-Ing. K. Winnacker, Vors. d. Vorstandes der Farbwerke Höchst, Honorarprof. a. d. Univ. Frankfurt/M, wurde von der T. H. Braunschweig die Würde eines Dr. rer. nat. h. c. verliehen.

Prof. Dr. A. V. Zeerleder, Zürich, wurde in Mailand die goldene Medaille „Guido Donegani" verliehen.

Den Nobelpreis für Physik 1953 erhielt Prof. Dr. Dr. h. c. Zernicke, Univers. Groningen (Holland).

Jubiläen

Dr. W. Mauß, Wiesbaden-Biebrich, Vorstandsmitgl. der Kalle & Co. A.-G., feierte am 1. 11. 1953 sein 25. Dienstjubiläum.

Dr. F. Rüsberg, Hannover, Vorstandsmitgl. der Kali-Chemie A.-G., feierte am 1. Jan. 1954 sein 40jähr. Dienstjubiläum.

Dir. Dr. phil. B. Wenk, Farbenfabr. Bayer, Leverkusen, beging am 6. Okt. 1953 sein 40jähr. Dienstjubiläum.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die KOLLOID-ZEITSCHRIFT zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

Ernannt

Prof. Dr. E. Justi, Braunschweig, wurde zum Präsidenten der „Akademie der Wissenschaften und der Literatur" in Mainz gewählt.

Prof. Dr. B. Rajewsky, Frankfurt/M., wurde vom Comité International de Photobiologie zum 1. Vizepräsidenten gewählt.

Prof. Dr. A. Rieche, Farbenfabrik Wolfen, wurde zum Dir. des Inst. f. techn. Chemie der Univers. Jena ernannt.

Prof. Dr. C. Seelkopf, Mérida (Venezuela), wurde zum wissensch. Mitglied der Dtsch. Forschungsanst. f. Lebensmittelchemie, München, ernannt.

Berufen

Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. med. vet. h. c. A. Butenandt, Tübingen, auf den Lehrstuhl für physiolog. Chemie d. Univers. München.

Prof. Dr. R. Feulgen, Gießen, zur Verwaltung des Lehrstuhls f. physiolog. Chemie in der Akademie f. Medizin. Forschung und Fortbildung, Gießen.

Prof. Dr. W. Groth, Bonn, auf den Lehrstuhl für physik. Chemie a. d. Univers. Hamburg.

Prof. Dr. F. Laves, Chicago, als o. Prof. f. Mineralogie und Petrographie an die ETH u. Univers. Zürich.

Prof. Dr. G. Rienäcker, Rostock, auf den Lehrstuhl f. anorg. Chemie u. zum Dir. des I. Chem. Instituts d. Humboldt=Univers. Berlin (Ost).

Prof. Dr.=Ing. W. Rüdorff, Tübingen, zum Ordinarius f. anorg. Chemie und Dir. des anorgan.=chem. Inst. a. d. Freien Univers. Berlin.

Prof. Dr. med. H. H. Weber, Tübingen, zum Dir. des Inst. f. Physiologie am Max=Planck=Inst. für Medizin. Forschung Heidelberg.

Eingeladen

Prof. Dr. F. Arndt, Istambul, wurde zu einer Vortragsreihe nach den USA eingeladen.

Prof. Dr. H. Fink, Köln, wurde zu einem Vortrag vor der Österr. Biochem. Gesellsch. in Wien eingeladen.

Prof. Dr. P. F. Pelshenke, Dir. der Bundesanstalt f. Getreideverarbeitung Detmold, u. Dipl. Chem. E. Lindemann, Leiter der Stärkeabt. d. Bundesanst. f. Getreideverarbeitung, waren von der Slowenischen Akademie der Wissenschaften und Künste durch Prof. Dr. M. Samec zu Gastvorträgen nach Jugoslawien eingeladen. Gleichzeitig wurden Gastvorträge an der techn. Fakultät der Univers. Zagreb gehalten.

Prof. Dr. Siegert, wiss. Mitglied des Paul=Ehrlich=Inst., wurde zu einer Studienreise über Probleme der Virusforschung und Auswertung von Antibiotika in die USA eingeladen.

Prof. Dr. Th. Wieland, Frankfurt/M., wurde zu Vorträgen an versch. Forschungsinstituten der Industrie u. Hochschulen der USA eingeladen.

Geburtstage

Prof. Dr. R. Adams, Illinois, vollendete am 2. 1. 1954 sein 65. Lebensjahr.

Prof. Dr. phil. Dr.=Ing. E. h., Dr. rer. nat. h. c. P. Duden, Neuhaus bei Schliersee, vollendete am 30. Okt. sein 85. Lebensjahr.

Reg.=Dir. Dr. phil. Fr. Frowein, Wiesbaden, beging am 6. Jan. 1954 seinen 65. Geburtstag.

Dir. Dr.=Ing. A. Goeb, Techn. Vorstandsmitglied bei G. Siegle & Co. u. Kast u. Ehinger GmbH., Stuttgart=Feuerbach, vollendete am 10. Okt. 1953 sein 60. Lebensjahr.

Prof. Dr. K. Hess, jetzt Rubi/Allgäu, langjähriger Abteilungsleiter (Cellulose=Chemie) im Kaiser=Wilhelm=Institut in Berlin=Dahlem, z. Zt. leitender Chemiker bei den Firmen Glanzstoff=Courtaulds GmbH. Köln und H. Bahlsen, Keksfabrik KG. Hannover, sowie Honorarprofessor an der T. H. Hannover feierte am 5. 10. 53 seinen 65. Geburtstag.

Dr. V. Hottenroth, langj. stellvertr. Vorstandsmitgl. d. Zelstoff=Fabr. Waldhof, vollendete am 12. Nov. 1953 sein 80. Lebensjahr.

Prof. Dr. A. Kellermann, Aachen, beging am 2. Dez. 1953 seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. C. A. Knorr, München, feierte am 7. 1. 1954 seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr.=Ing. W. König, Dresden, beging am 26. Septbr. 1953 seinen 75. Geburtstag.

Dr. Dr.=Ing. E. h. Dr. rer. nat. h. c. E. Kuss, Duisburg, vollendete am 4. Nov. 1953 sein 65. Lebensjahr.

Prof. Dr. Lise Meitner, Stockholm, feierte am 7. Nov. 1953 ihren 75. Geburtstag.

Dr. Ing. E. Schmidt, stellvertr. Vorstandsmitgl. d. Zellstoff=Fabr. Mannheim=Waldhof, beging am 1. Dez. 1953 seinen 60. Geburtstag.

Prof. Dr. phil. H. Stooff, Berlin=Friedenau, vollendete am 13. Dez. 1953 sein 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. K. Thomas, Göttingen, vollendete am 28. Nov. 1953 sein 70. Lebensjahr.

Prof. Dr. O. Warburg, Berlin=Dahlem, vollendete am 8. Okt. 1953 sein 80. Lebensjahr.

Verstorben

Prof. Dr. phil. E. Blanck, Göttingen, Präs. d. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., am 21. Okt. 1953 im Alter von 76 Jahren.

Prof. Dr. E. Brand, New York, Prof. f. Biochemie a. d. Columbia=Univers., am 12. Juli 1953 im Alter von 62 Jahren.

Prof. Dr. H. E. Fierz=David, Zürich, em. Prof. f. organ.=chem. Technologie a. d. E. T. H. Zürich, im Alter von 72 Jahren.

Dir. Dr.=Ing. F. Helwert, Mitgl. d. Vorstandes u. Leiter d. Personal= u. Sozialabt. d. BASF, Ludwigshafen/Rh., am 27. Dez. 53 im Alter von 63 Jahren.

Prof. Dr. A. F. Hollemann, bis 1924 Prof. f. anorg. Chemie a. d. Univers. Amsterdam, am 11. Aug. 53 im 94. Lebensjahr.

Prof. Dr. E. Kallert, Kulmbach, Dir. d. Bundesforschungsanstalt f. Fleischforschung, am 10. Aug. 53 im Alter von 66 Jahren.

Prof. Dr. K. W. F. Kohlrausch, Vorst. d. phys. Inst. d. T. H. Graz, am 17. Sept. 53 im Alter von 69 Jahren.

Prof. Dr. O. Lemmermann, ehem. Dir. des Inst. f. Agrikulturchemie u. Bakteriologie a. d. Landw. Hochsch. Berlin=Dahlem, am 28. Juli 53 im Alter von 84 Jahren.

Dir. i. R. C. Löw, ehem. Leiter d. wissensch. Abt. d. Fa. E. Merck AG., Darmstadt, am 28. Dez. 53 im Alter von 77 Jahren.

Prof. Dr.=Ing. Fr. Müller, Leiter der Forsch.=Abt. der H. C. Starck AG., Goslar, am 19. Dez. 53 im 58. Lebensjahr.

Prof. Dr. B. Neumann, Freiberg/Sa, bekannt durch zahlreiche Veröffentlichungen aus allen Gebieten der chemischen Technologie, chem. Prof. f. chem. Technologie a. d. T. H. Breslau, am 15. Nov. 1953 im Alter von 86 Jahren.

Prof. Dr.=Ing. habil. E. Piwowarsky, Dir. d. Inst. f. Allgem. Metallkunde a. d. T. H. Aachen, am 17. Okt. 1953 im Alter von 61 Jahren.

Prof. Dr. phil. L. Prandtl, Dir. i. R. des Max=Planck=Inst. für Strömungsforschung, Göttingen, am 16. Aug. 53 im Alter von 78 Jahren.

Prof. Dr. phil. nat. A. Skita, Baden=Baden, ehem. Dir. des Inst. f. anorg. Chemie a. d. T. H. Hannover, am 26. Nov. 1953 im Alter von 77 Jahren.

Kolloidwissenschaft an deutschen Hochschulen

T. H. Hannover, SS. 1954: Prof. Scheele, Chemie und physikalische Chemie makromolekularer Verbindungen I. 2 Wochenstunden.

T. H. München, SS. 1954: Prof. Erbring, Ausgewählte Kapitel mit neueren Ergebnissen aus der Kolloidchemie.

Mitteilungen aus der Praxis

In Wiesbaden wurde die Deutsche Chlorophyll=Forschungsgesellschaft e. V. gegründet mit dem Ziel einer Förderung der Grundlagenforschung.

Am 16. Juli 1953 feierte die Bundesanstalt für Tabakforschung in Forchheim ihr 25=jähriges Bestehen.

Firmen der kunststofferzeugenden und =verarbeitenden Industrie haben am 28. November 1953 die Forschungsgesellschaft Kunststoffe in Frankfurt/M. gegründet, die ein neues Deutsches Kunststoff=Institut im Zusammenhang mit der T. H. Darmstadt errichten wird.

Die Deutsche Gesellschaft für Lackforschung e. V. errichtete in Gießen das Institut f. Lackforschung und Materialprüfung, das im Sommer 1953 seiner Bestimmung übergeben wurde. Es dient der Anstrichmittel=Forschung, =Prüfung und =Untersuchung.

Neue Bücher

W. Haynes, Cellulose (New York 1953)

K. H. Inderfurth, Nylon Technologie (New York 1953)

R. Pummerer, Chemische Textilfasern, Filme u. Folien. Grundlagen und Technologie (Stuttgart 1953)

Fr. Meinck, H. Stoff u. R. Weldert, Industrieabwässer (Stuttgart 1953)

W. Prodinger, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse (Stuttgart 1954)

St. Reiner, Laboratoriumsbuch f. d. Gummi=, Kabel= u. deren verwandte Industrien (Halle 1953)

O. C. Smith, Inorganic Chromatography (New York 1953)

A. Kufferath, Filtration u. Filter (Berlin 1953)

K. Bieler, Holz als Werkstoff (Braunschweig 1953)

L. Kumer, Dermatologische Kosmetik (Wien 1953)

P. Voigt, Richtlinien f. Schweißen u. Verarbeiten v. Kunststoffen (Berlin 1953)

K. Krekeler u. P. Beuerlein, Öl im Betrieb (Berlin 1953)

E. Kothny, Die Brennstoffe (Berlin 1953)

M. Schenck, Grundriß d. physiologischen Chemie (Jena 1953)

G. Bailleul, K. Bratzler u. a., Aktive Kohle (Stuttgart 1953)

W. Orth, Der Aufbau der Kunststoffe und deren wichtigste Anwendungsformen (München 1952)

E. Heidebrock, Schmierstoff= u. Lagerfragen (Berlin 1952)

H. Determann, Nichthärtbare Kunststoffe (Berlin 1953)

A. Nielsen, Hitzehärtbare Kunststoffe (Duroplaste) (Berlin 1952)

Staudinger=Festband (Band VI der „Makromolekularen Chemie") mit Aufsätzen von Frey=Wyssling, R. Signer, P. H. Hermans, F. A. Henglein, G. Bier, W. Kast, J. Hengstenberg, A. Dobry, E. Husemann u. a., H. Haas, D. Teves, G. Mayerhoff, W. Kern u. a., E. Jenkel, E. Waldschmidt=Leitz.

Tagungen und Kongresse

26. Februar: Kolloquium des Dechema=Instituts: Dipl.=Ing. Letzas, Der Kondensatabfluß als regeltechn. Aufgabe.

Dr. H. Kronmüller, Schnellregelungen mit Magnetikreglern in der Wärme= u. Verfahrenstechnik.

5. März: Tagung des Arbeitsausschusses Rheologie im Fachausschuß Verfahrenstechnik VDJ.

12. März: Dechema=Kolloquium: Dr.=Ing. H. Rumpf, Weiterentwicklung des Spiralwindsichters.

Frühjahr 1954: Nordwestdeutsche Chemiedozenten=tagung in Berlin (GDCh).

20. März: Annual General Meeting der „Biochemical Society" in London.

22.—24. März: Ciba Foundation Symposium on „Chemistry and Biology of Pteridines" in London.

24.—26. März: Symposium on the Chemistry and Physics of Synthetic Fibers der Society of Chemical Industry in London.

26. März: Kolloquium des Dechema=Instituts: Applied Research Laboratories, Lausanne: Das Quantometer in der Betriebskontrolle.

7.—9. April: General Discussion on „The Study of Fast Reactions" der Faraday Society in Birmingham.

9. April: Dechema=Kolloquium: Prof. Dr. O. Schenck, Apparate für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der präparativen Photochemie.

26.—28. April: Stärketagung 1954 der Arbeitsgemeinschaft Getreideforschung e. V. in Verbindung mit dem Fachverband der Stärkeindustrie in Detmold.

28.—30. April: Südwestdeutsche Chemie=Dozenten=Tagung der GDCh in Erlangen.

5.—8. Mai: 4. Jahrestagung der Deutschen Rheologischen Gesellschaft in Berlin als Herbert=Freundlich=Gedächtnis=Kongreß aus Anlaß des 75. Lebensjahres des Entdeckers der Thixotropie. Vortragsanmeldungen an die Geschäftsstelle des DRG in Berlin=Dahlem, Unter den Eichen 87.

Neue Mitglieder

Institut f. physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln, Severinswall 34.

Prof. Dr. D. W. van Krevelen, Staatsmijnen in Limburg, Central Laboratorium, Geleen.

Dr. Hans=Joachim Meyer, Essen, Diemelstr. 97.

Dr. W. A. Seeder, Koninklijke Verkade Fabrieken N. V., Zaandam=Holland.

Dr. H. Trommsdorf, i. Fa. Beck & Co., Bremen, Am Deich 49.

Dr.=Ing. Bruno Waeser, Elmshorm bei Hamburg, Moordamm 40.

Für den Inhalt der Mitteilungen verantwortlich: Dr. F. Peters

Demnächst erscheint:

Einführung in die Ultrarotspektroskopie

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 62)

Von Dr. Werner Brügel

Physiker in den Badischen Anilin- und Sodafabriken Ludwigshafen a. Rh.

Etwa XII, 240 Seiten mit 141 Abbildungen. 1954. Ganzleinen ca. DM 35,—

Allen, die zu Forschungs- oder beruflichen Zwecken ultrarotspektroskopische Untersuchungen betreiben wollen oder müssen, will das Buch ein zuverlässiger Helfer und Führer sein. Hauptsächlich für die praktischen Belange gedacht, — ohne jedoch die notwendige theoretische Untermauerung zu vergessen — macht es mit den modernen Geräten, Präparations-, Auswerte- und Meßverfahren der Ultrarotspektroskopie bekannt. Es gibt zum ersten Male in Deutschland in geschlossener Form einen Bericht über das damit Erreichte und eine Anregung für zukünftige eigene Tätigkeit.

Aus dem Inhalt:

I. Grundzüge der Theorie der ultraroten Spektren

1. Quantentheoretische Grundlagen — 2. Die Ultrarotspektren zweiatomiger Moleküle — 3. Symmetrieeigenschaften von Molekülen und Schwingungen — 4. Rotationsspektren vielatomiger Moleküle — 5. Schwingungen und Schwingungsspektren — 6. Rotationsschwingungsspektren vielatomiger Moleküle — 7. Ultrarotspektren von Flüssigkeiten und Festkörpern

II. Apparative Ausrüstung und präparative Technik der Ultrarotspektroskopie

1. Strahlungsquellen — 2. Monochromatoren — 3. Strahlungsempfänger — 4. Allgemeines über Spektrometer — 5. Kommerzielle Ultrarotspektrometer — 6. Zubehör zu den Spektrometern — 7. Ultrarotgeräte ohne spektrale Zerlegung — 8. Präparation der Proben

III. Methoden der praktischen Ultrarotspektroskopie

1. Chemische Konstitutionsaufklärung — 2. Qualitative Analyse — 3. Quantitative Analyse — 4. Reflexions- und Polarisationsmessungen

IV. Ergebnisse und Anwendungen

1. Die Ultrarotspektren wichtiger Stoffgruppen — 2. Ausgewählte einfache Moleküle — 3. Hochmolekulare Substanzen — 4. Anorganische Substanzen — 5. Spezielle Effekte und Anwendungen

Literaturverzeichnis

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

FILED IN STACKS

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 59)

Von Dr. Ludwig Kratz

Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Jenaer Glaswerk Schott und Gen., Landshut (Bayern)

XII, 377 Seiten mit 77 Abbildungen. 1950. Broschiert DM 41,50, Ganzleinen DM 44,—

Die Darstellung ist klar, präzise und kritisch. ***Angewandte Chemie***

Bei der vielseitigen Anwendung der Glaselektrode wird das Buch auf weitgehendes Interesse rechnen dürfen. ***Zeitschrift für physikalische Chemie***

Das ausgezeichnete Buch ist eine vorzügliche Einführung in alle Fragen und Anwendungsgebiete, die mit der Glaselektrode zusammenhängen. ***Physikalische Blätter***

Es ist sehr zu begrüßen, daß Kratz als Fachmann auf diesem Spezialgebiet es unternommen hat, eine umfassende Darstellung der wichtigsten einschlägigen Arbeiten zu bringen. Besonders wertvoll ist das vollständige Literaturverzeichnis. ***Zeitschrift für angewandte Physik***

Man wird das Buch gern als sicheren Führer durch das nicht einfache Meßgebiet zur Hand nehmen. ***Chemie-Ingenieur-Technik***

Da das Buch die Grundlagen der Meßverfahren bringt, möchten wir unsern Lesern den Kratz wärmstens empfehlen, denn er dient zur Einführung, Selbstschulung, Anleitung und als Nachschlagwerk gleichzeitig. ***Galvanotechnik***

Für jedes Laboratorium und für jeden technischen Betrieb bietet das Buch unschätzbare Dienste. ***Melliand Textilberichte***

... so wird das Buch für jeden Praktiker von größtem Wert sein. ***Die Naturwissenschaften***

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 61)

Von Dr. Fritz Heepe
Wissenschaftlicher Assistent
der Univ. Kinderklinik Göttingen

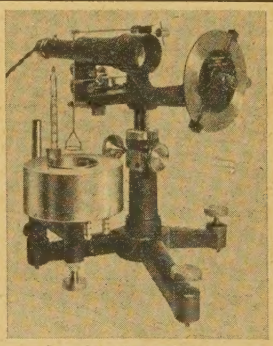
XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. 1953
Brosch. DM 30,—, Ganzl. DM 32,—

Der Monographie kommt in vieler Beziehung ein besonderes Interesse zu. Sie stellt geradezu eine minutiöse zusammenfassende Darstellung der gesamten Literatur auf dem fast unübersehbaren Gebiet der unspezifischen Bluteiweißreaktionen dar und bildet damit heute ... eine begrüßenswerte Neuerscheinung. ***Klinische Wochenschrift***

Das Buch verdient durch seine Vollständigkeit und die Gewissenhaftigkeit der kritischen Sichtung einen großen Leserkreis. ***Deutsche medizinische Wochenschrift***

Aus all diesen Gründen kann das Buch für alle einschlägigen wissenschaftlichen Institute auf das beste empfohlen werden. Auch der praktische Arzt wird es mit Vorteil benützen ... die technische Assistentin wird es als Nachschlagwerk begrüßen. ***Röntgen- und Laboratoriumspraxis***

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT



Interfacial-Tensiometer
nach Lecomte du Noüy

KRÜSS

Kolorimeter
Spektroskope
Spektrographen
Monochromatoren
Photometer
Mikro-Photometer
Tensiometer

A. KRÜSS
Opt. Mech. Werkst.
HAMBURG 39a

Dieser Ausgabe liegt ein Prospekt des Verlags Chemie GmbH., Weinheim a. d. B., bei. Wir bitten unsere Leser um Beachtung